

PCTWELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales BüroINTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁷ : C09K 3/18		A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 00/39240 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 6. Juli 2000 (06.07.00)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP99/10322 (22) Internationales Anmeldedatum: 22. Dezember 1999 (22.12.99) (30) Prioritätsdaten: 198 60 136.0 24. Dezember 1998 (24.12.98) DE 198 60 134.4 24. Dezember 1998 (24.12.98) DE 198 60 141.7 24. Dezember 1998 (24.12.98) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BAYER AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-51368 Leverkusen (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): REIHS, Karsten [DE/DE]; Suevenstrasse 9, D-50679 Köln (DE). DUFF, Daniel-Gordon [GB/DE]; Alte Landstrasse 140, D-51373 Leverkusen (DE). WIESSMEIER, Georg [DE/DE]; Hahnenweg 1, D-51061 Köln (DE). VOETZ, Matthias [DE/DE]; Piusstrasse 62, D-50823 Köln (DE). KIILSTRA, Johan [NL/DE]; Morsbroicher Strasse 29, D-51375 Lev- erkusen (DE). RÜHLE, Dieter [DE/DE]; Im Kerberich 29 b, D-51519 Odenthal (DE). KÖHLER, Burkhard [DE/DE]; Wiesdorfer Platz 10, D-51373 Leverkusen (DE).		(74) Gemeinsamer Vertreter: BAYER AKTIENGE- SELLSCHAFT; D-51368 Leverkusen (DE). (81) Bestimmungsstaaten: AE, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW, ARIPO Patent (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG). Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist; Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i>	
(54) Title: ULTRAPHOBIC SURFACE (54) Bezeichnung: ULTRAPHOBE OBERFLÄCHE (57) Abstract <p>The invention relates to a structured surface with ultraphobic properties. Said surface has a surface topography in which the value of the integral of a function $S: S(\log f)=a(f) \cdot f$, which gives a relationship between the spatial frequencies f of the individual Fourier components and their amplitudes $a(f)$ is at least 0.5 between the integration limits $\log (f_1/\mu m^{-1})=-3$ and $\log (f_2/\mu m^{-1})=3$. The surface consists of a hydrophobic or oleophobic material or is coated with a hydrophobic or oleophobic material.</p> (57) Zusammenfassung <p>Es wird eine strukturierte Oberfläche mit ultraphoben Eigenschaften und ein Verfahren zu ihrer Herstellung beschrieben. Die Oberfläche weist eine Oberflächentopographie auf, bei der die Ortsfrequenzen f der einzelnen Fourierkomponenten und deren Amplituden $a(f)$ ausgedrückt durch das Integral der Funktion $S: S(\log f)=a(f) \cdot f$ errechnet zwischen den Integrationsgrenzen $\log (f_1/\mu m^{-1})=-3$ und $\log (f_2/\mu m^{-1})=3$, mindestens 0,5 beträgt und besteht aus einem hydrophoben oder oleophoben Material oder ist mit einem hydrophoben oder oleophoben Material beschichtet.</p>			

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidshan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauretanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						

Ultraphobe Oberfläche

Die vorliegende Erfindung betrifft eine ultraphobe Oberfläche, Verfahren zu ihrer
5 Herstellung und ihre Verwendung. Die Oberfläche weist eine Oberflächentopo-
graphie auf, bei der die Ortsfrequenzen f der einzelnen Fourierkomponenten und
deren Amplituden $a(f)$ ausgedrückt durch das Integral der Funktion S

$$S(\log f) = a(f) \cdot f \quad (1)$$

10 errechnet zwischen den Integrationsgrenzen $\log(f_1 / \mu\text{m}^{-1}) = -3$ und $\log(f_2 / \mu\text{m}^{-1}) =$
3, mindestens 0,5 beträgt und besteht aus einem hydrophoben oder insbesondere
oleophoben Material oder ist mit einem hydrophoben oder insbesondere oleophoben
Material beschichtet.

15 Ultraphobe Oberflächen zeichnen sich dadurch aus, daß der Kontaktwinkel eines
Tropfens einer Flüssigkeit, in der Regel Wasser, der auf der Oberfläche liegt, deut-
lich mehr als 90° beträgt und daß der Abrollwinkel 10° nicht überschreitet.
Ultraphobe Oberflächen mit einem Randwinkel $> 150^\circ$ und dem o.g. Abrollwinkel
20 haben einen sehr hohen technischen Nutzen, weil sie z.B. mit Wasser aber auch mit
Öl nicht benetzbar sind, Schmutzpartikel an diesen Oberflächen nur sehr schlecht an-
haften und diese Oberflächen selbstreinigend sind. Unter Selbstreinigung wird hier
die Fähigkeit der Oberfläche verstanden, der Oberfläche anhaftende Schmutz- oder
Staubpartikel leicht an Flüssigkeiten abzugeben, die die Oberfläche überströmen.

25 Es hat deshalb nicht an Versuchen gefehlt, solche ultraphoben Oberflächen zur Ver-
fügung zu stellen. So wird in der EP 476 510 A1 ein Verfahren zur Herstellung einer
ultraphoben Oberfläche offenbart, bei dem ein Metalloxidfilm auf eine Glasfläche
aufgebracht und dann unter Verwendung eines Ar-Plasmas geätzt wird. Die mit
30 diesem Verfahren hergestellten Oberflächen haben jedoch den Nachteil, daß der
Kontaktwinkel eines Tropfens, der auf der Oberfläche liegt, weniger als 150° beträgt.

Auch in der US 5 693 236 werden mehrere Verfahren zur Herstellung von ultraphoben Oberflächen gelehrt, bei denen Zinkoxid Mikronadeln mit einem Bindemittel auf eine Oberfläche gebracht werden und anschließend auf unterschiedliche Art (z.B. durch Plasmabehandlung) teilweise freigelegt werden. Die so strukturierte Oberfläche wird anschließend mit einem wasserabweisenden Mittel beschichtet. Auf diese Weise strukturierte Oberflächen weisen jedoch ebenfalls nur Kontaktwinkel bis 150° auf.

Aus der WO 96/04123 sind ebenfalls Verfahren zur Herstellung von ultraphoben Oberflächen bekannt. In dieser Patentanmeldung wird unter anderem gelehrt, die gewünschten Oberflächenstrukturen bereits bei der Herstellung eines Formkörpers aus hydrophoben Polymeren zu schaffen, in dem die Formkörper von vornherein in Formen hergestellt werden, deren Oberfläche das Negativ der gewünschten Oberflächenstruktur aufweist. Diese Vorgehensweise hat jedoch den Nachteil, dass erst das Negativ der gewünschten Oberflächenstruktur hergestellt werden muss, bevor ein Gegenstand mit der gewünschten Oberflächenstruktur abgeformt werden kann. Beim Herstellen der Negativform wie oben beschrieben, können außerdem Fehler in der Oberfläche auftreten, die den positiven Abdruck aus hydrophobem Polymer hinsichtlich seiner Oberflächeneigenschaften beeinträchtigen.

Es stellt sich deshalb die Aufgabe, ultraphobe Oberflächen und Verfahren zu ihrer Herstellung zur Verfügung zu stellen, die einen Kontaktwinkel $\geq 150^\circ$, sowie bevorzugt einen Abrollwinkel $\leq 10^\circ$ aufweisen.

Als Abrollwinkel wird hier der Neigungswinkel einer grundsätzlich planaren aber strukturierten Oberfläche gegen die Horizontale verstanden, bei dem ein stehender Wassertropfen des Volumens 10µl aufgrund der Schwerkraft bewegt wird, wenn die Oberfläche geneigt wird.

Ein besonderes Problem ist, daß sich die ultraphobe Eigenschaft an Oberflächen von unterschiedlichem Material mit durchweg verschiedener Oberflächenstruktur zeigt, wie aus den oben genannten Beispielen ersichtlich ist. Es fehlt bislang ein Verfahren, das in der Lage ist, die ultraphobe Eigenschaft einer Oberfläche materialunabhängig zu bestimmen. Weitere Aufgabe der Erfindung ist es daher ein Verfahren zu finden, mit dem sich materialunabhängig Oberflächen auf die ultraphobe Eigenschaft prüfen lassen.

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß durch eine strukturierte Oberfläche mit ultraphoben Eigenschaften gelöst, die dadurch gekennzeichnet ist, daß sie eine Oberflächentopographie aufweist, bei der der Wert des Integrals einer Funktion S

$$S(\log f) = a(f) \cdot f \quad (1),$$

die einen Zusammenhang zwischen den Ortsfrequenzen f der einzelnen Fourierkomponenten und deren Amplituden $a(f)$ gibt, zwischen den Integrationsgrenzen $\log(f_1 / \mu\text{m}^{-1}) = -3$ und $\log(f_2 / \mu\text{m}^{-1}) = 3$, mindestens 0,5 beträgt und aus einem hydrophoben oder insbesondere oleophoben Material besteht oder mit einem hydrophoben oder insbesondere oleophoben Material beschichtet ist.

Ein hydrophobes Material im Sinne der Erfindung ist ein Material, das auf einer ebenen nicht strukturierten Oberfläche einen Randwinkel bezogen auf Wasser von größer als 90° zeigt.

Ein oleophobes Material im Sinne der Erfindung ist ein Material, das auf einer ebenen nicht strukturierten Oberfläche einen Randwinkel bezogen auf langkettige n-Alkane, wie n-Dekan von größer als 90° zeigt.

Vorzugsweise beträgt das genannte Integral der Funktion (1) $> 0,6$.

Bevorzugt ist eine ultraphobe Oberfläche, die einen Kontaktwinkel gegenüber Wasser von mindestens 150° , insbesondere von mindestens 155°, aufweist.

5 Die ultraphobe Oberfläche oder ihr Substrat besteht bevorzugt aus Metall, Kunststoff, Glas oder keramischem Material.

Besonders bevorzugt ist das Metall aus der Reihe Beryllium, Magnesium, Scandium, Titan, Vanadium, Chrom, Mangan, Eisen, Kobalt, Nickel, Kupfer, Zink, Gallium, Yttrium, Zirkonium, Niob, Molybdän, Technetium, Ruthenium, Rhenium,
10 Palladium, Silber, Cadmium, Indium, Zinn, Lanthan, Cer, Praseodym, Neodym, Samarium, Europium, Gadolinium, Terbium, Dysprosium, Holmium, Erbium, Thulium, Ytterbium, Lutetium, Hafnium, Tantal, Wolfram, Rhenium, Osmium, Iridium, Platin, Gold, Thallium, Blei, Wismut, insbesondere Titan, Aluminium, Magnesium, Nickel oder einer Legierung der genannten Metalle ausgewählt.

15 Ganz besonders bevorzugt ist das Metall der ultraphoben Oberfläche eine Aluminium-Magnesium Legierung, insbesondere bevorzugt AlMg₃.

20 Der für die ultraphobe Oberfläche oder ihr Substrat geeignete Kunststoff ist ein duroplastischer oder thermoplastischer Kunststoff.

Der duroplastische Kunststoff ist insbesondere aus der Reihe: Diallylphthalat-Harz, Epoxid-Harz, Harnstoff-Formaldehyd-Harz, Melamin-Formaldehyd-Harz, Melamin-Phenol-Formaldehyd-Harz, Phenol-Formaldehyd-Harz, Polyimid, Silikonkautschuk
25 und ungesättigtes Polyesterharz ausgewählt.

Der thermoplastische Kunststoff ist insbesondere aus der Reihe: thermoplastisches Polyolefin, z. B. Polypropylen oder Polyethylen, Polycarbonat, Polyestercarbonat, Polyester (z.B. PBT oder PET), Polystyrol, Styrolcopolymerisat, SAN-Harz,
30 kautschukhaltiges Styrol-Pfropf-Copolymerisat, z.B. ABS-Polymerisat, Polyamid,

Polyurethan, Polyphenylensulfid, Polyvinylchlorid oder beliebigen möglichen Mischungen der genannten Polymere ausgewählt.

5 Insbesondere eignen sich folgende thermoplastischen Polymere als Substrat für die erfindungsgemäße Oberfläche:

Polyolefine wie Polyethylen hoher und niedriger Dichte, d. h. Dichten von $0,91 \text{ g/cm}^3$ bis $0,97 \text{ g/cm}^3$, die nach bekannten Verfahren, Ullmann (4.) 19, Seite 167 ff, Winnacker-Küchler (4.) 6, 353 bis 367, Elias u. Vohwinkel, Neue Polymere
10 Werkstoffe für die industrielle Anwendung, München, Hanser 1983, hergestellt werden können.

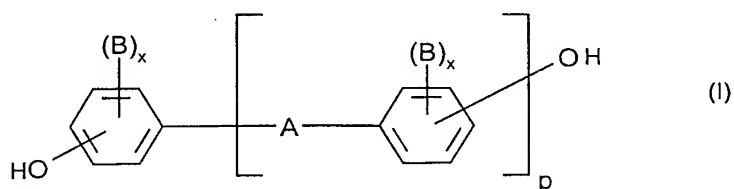
Weiterhin eignen sich Polypropylene mit Molekulargewichten von 10.000 g/mol bis 1.000.000 g/mol, die nach bekannten Verfahren, Ullmann (5.) A10, Seite 615 ff.,
15 Houben-Weyl E20/2, Seite 722 ff., Ullmann (4.) 19, Seite 195 ff., Kirk-Othmer (3.) 16, Seite 357 ff., hergestellt werden können.

Es sind aber auch Copolymerisate der genannten Olefine oder mit weiteren α -Olefinen möglich, wie beispielsweise Polymere aus Ethylen mit Buten, Hexen
20 und/oder Octen, EVA (Ethylenvinylacetatcopolymerisate), EBA (Ethylenethylacrylatcopolymerisate), EEA (Ethylenbutylacrylatcopolymerisate), EAS (Acrylsäureethylencopolymerisate), EVK (Ethylenvinylcarbazolcopolymerisate), EPB (Ethylen-Propylen-Blockcopolymerisate), EPDM (Ethylen-Propylen-Dien-Copolymerisate), PB (Polybutylene), PMP (Polymethylpentene), PIB (Polyisobutylene), NBR (Acrylnitril-
25 butadiencopolymerisate), Polyisoprene, Methyl-butylencopolymerisate, Isopren-isobutylencopolymerisate.

Herstellungsverfahren: solche Polymerisate sind z. B. in Kunststoff-Handbuch, Band IV, München, Hanser Verlag,
30 Ullmann (4.) 19, Seite 167 ff, Winnacker-Küchler (4.) 6, 353 bis 367,

Elias u. Vohwinkel, Neue Polymere Werkstoffe, München, Hanser 1983,
 Franck u. Biederbick, Kunststoff Kompendium Würzburg, Vogel 1984,
 offenbart.

- Erfindungsgemäß geeignete thermoplastische Kunststoffe sind auch
 5 thermoplastische, aromatische Polycarbonate insbesondere solche auf Basis der
 Diphenole der Formel (I)



- 10 worin

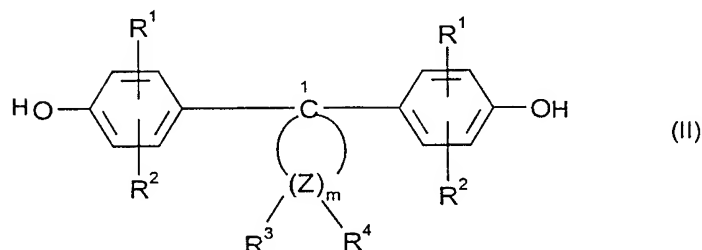
A eine Einfachbindung, C₁-C₅-Alkylen, C₂-C₅-Alkyliden, C₅-C₆-
 Cycloalkyliden, -S-, -SO₂-, -O-, -CO-, oder ein C₆-C₁₂-Arylen-Rest, der
 gegebenenfalls mit weiteren, Heteroatome enthaltenden aromatischen Ringen
 kondensiert sein kann,

- 15 die Reste B, unabhängig voneinander, jeweils ein C₁-C₈-Alkyl, C₆-C₁₀-Aryl,
 besonders bevorzugt Phenyl, C₇-C₁₂-Aralkyl, bevorzugt Benzyl, Halogen,
 bevorzugt Chlor, Brom,

x unabhängig voneinander, jeweils 0, 1 oder 2 und

p 1 oder 0 bedeuten,

- 20 oder alkylsubstituierte Dihydroxyphenylcycloalkane der Formel (II),



worin

R^1 und R^2 , unabhängig voneinander, jeweils Wasserstoff, Halogen, bevorzugt Chlor oder Brom, C_1 - C_8 -Alkyl, C_5 - C_6 -Cycloalkyl, C_6 - C_{10} -Aryl, bevorzugt Phenyl, und C_7 - C_{12} -Aralkyl, bevorzugt Phenyl- C_1 - C_4 -Alkyl, insbesondere Benzyl,

5 m eine ganze Zahl von 4 bis 7, bevorzugt 4 oder 5,

R^3 und R^4 für jedes Z individuell wählbar, unabhängig voneinander, Wasserstoff oder C_1 - C_6 -Alkyl, vorzugsweise Wasserstoff, Methyl oder Ethyl,

und

Z Kohlenstoff bedeutet, mit der Maßgabe, daß an mindestens einem Atom Z R^3 und R^4 gleichzeitig Alkyl bedeuten.

10

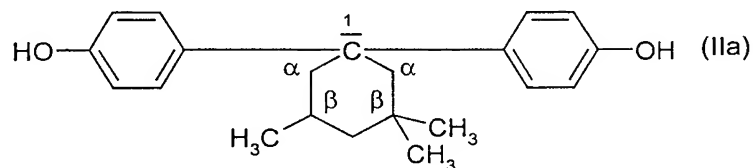
Geeignete Diphenole der Formel (I) sind z.B. Hydrochinon, Resorcin, 4,4'-Dihydroxydiphenyl, 2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)-propan, 2,4-Bis-(4-hydroxyphenyl)-2-methylbutan, 1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-cyclohexan, 2,2-Bis-(3-chlor-4-hydroxyphenyl)-propan, 2,2-Bis-(3,5-dibrom-4-hydroxyphenyl)-propan.

15

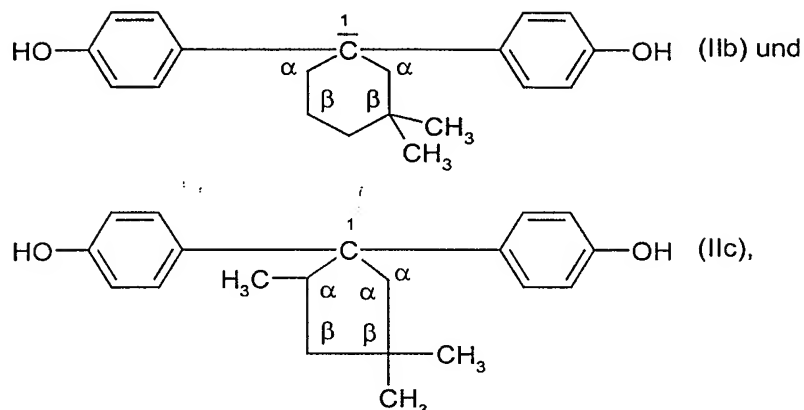
Bevorzugte Diphenole der Formel (I) sind 2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)-propan, 2,2-Bis-(3,5-dichlor-4-hydroxyphenyl)-propan und 1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-cyclohexan.

20

Bevorzugte Diphenole der Formel (II) sind Dihydroxydiphenylcycloalkane mit 5 und 6 Ring-C-Atomen im cycloaliphatischen Rest [(m = 4 oder 5 in Formel (II))] wie beispielsweise die Diphenole der Formeln



25



wobei das 1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-3,3,5-trimethylcyclohexyn (Formel IIc) beson-
ders bevorzugt ist.

Die erfindungsgemäß geeigneten Polycarbonate können in bekannter Weise
verzweigt sein, und zwar vorzugsweise durch den Einbau von 0,05 bis 2,0 mol-%,
bezogen auf die Summe der eingesetzten Diphenole, an drei- oder mehr als
dreifunktionellen Verbindungen, z.B. solchen mit drei oder mehr als drei
phenolischen Gruppen, beispielsweise

Phloroglucin,

4,6-Dimethyl-2,4,6-tri-(4-hydroxyphenyl)-hepten-2,

4,6-Dimethyl-2,4,6-tri-(4-hydroxyphenyl)-heptan,

1,3,5-Tri-(4-hydroxyphenyl)-benzol,

1,1,1-Tri-(4-hydroxyphenyl)-ethan,

Tri-(4-hydroxyphenyl)-phenylmethan,

2,2-Bis-(4,4-bis-(4-hydroxyphenyl)-cyclohexyl)-propan,

2,4-Bis-(4-hydroxyphenyl)-isopropyl)-phenol,

2,6-Bis-(2-hydroxy-5'-methyl-benzyl)-4-methylphenol,

2-(4-Hydroxyphenyl)-2-(2,4-dihydroxyphenyl)-propan,

Hexa-(4-(4-hydroxyphenyl-isopropyl)-phenyl)-ortho-terephthalsäureester,

Tetra-(4-hydroxyphenyl)-methan,

Tetra-(4-(4-hydroxyphenyl-isopropyl)-phenoxy)-methan und

1,4-Bis-((4',4''-dihydroxytriphenyl)-methyl)-benzol.

Einige der sonstigen dreifunktionellen Verbindungen sind 2,4-Dihydroxybenzoesäure, Trimesinsäure, Trimellitsäure, Cyanurchlorid und 3,3-Bis-(3-methyl-4-hydroxyphenyl)-2-oxo-2,3-dihydroindol.

5

Bevorzugte Polycarbonate sind neben dem Bisphenol-A-Homopolycarbonat die Copolycarbonate von Bisphenol A mit bis zu 15 mol-%, bezogen auf die mol-Summen an Diphenolen, an 2,2-Bis-(3,5-dibrom-4-hydroxyphenyl)-propan.

10 Die zum Einsatz kommenden aromatischen Polycarbonate können teilweise durch aromatische Polyestercarbonate ausgetauscht werden.

Aromatische Polycarbonate und/oder aromatische Polyestercarbonate sind literaturbekannt oder nach literaturbekannten Verfahren herstellbar (zur Herstellung
15 aromatischer Polycarbonate siehe beispielsweise Schnell, „Chemistry and Physics of Polycarbonates“, Interscience Publishers, 1964 sowie die DE-AS 1 495 626, DE-OS 2 232 877, DE-OS 2 703 376, DE-OS 2 714 544, DE-OS 3 000 610, DE-OS 3 832 396; zur Herstellung aromatischer Polyestercarbonate z.B. DE-OS 3 077 934).

20

Die Herstellung aromatischer Polycarbonate und/oder aromatischer Polyestercarbonate kann z.B. durch Umsetzung von Diphenolen mit Kohlensäurehalogeniden, vorzugsweise Phosgen und/oder mit aromatischen Dicarbonsäuredihalogeniden, vorzugsweise Benzoldicarbonsäuredihalogeniden, nach dem Phasengrenzflächenverfahren,
25 re, gegebenenfalls unter Verwendung der Kettenabbrecher und gegebenenfalls unter Verwendung der trifunktionellen oder mehr als trifunktionellen Verzweiger erfolgen.

Weiterhin sind als thermoplastische Kunststoffe Styrol-Copolymerisate von einem oder wenigstens zwei ethylenisch ungesättigten Monomeren (Vinylmonomeren)
30 geeignet, wie beispielsweise von Styrol, α -Methylstyrol, kernsubstituierten Styrolen, Acrylnitril, Methacrylnitril, Methylmethacrylat, Maleinsäureanhydrid, N-

substituierte Maleinimide und (Meth)-Acrylsäureester mit 1 bis 18 C-Atomen in der Alkoholkomponente.

Die Copolymerisate sind harzartig, thermoplastisch und kautschukfrei.

5

Bevorzugte Styrol-Copolymerisate sind solche aus wenigstens einem Monomeren aus der Reihe Styrol, α -Methylstyrol und/oder kernsubstituiertem Styrol mit wenigstens einem Monomeren aus der Reihe Acrylnitril, Methacrylnitril, Methylmethacrylat, Maleinsäureanhydrid und/oder N-substituiertem-Maleinimid.

10

Besonders bevorzugte Gewichtsverhältnisse im thermoplastischen Copolymerisat sind 60 bis 95 Gew.-% der Styrolmonomeren und 40 bis 5 Gew.-% der weiteren Vinylmonomeren.

15

Besonders bevorzugte Copolymerisate sind solche aus Styrol mit Acrylnitril und gegebenenfalls mit Methylmethacrylat, aus α -Methylstyrol mit Acrylnitril und gegebenenfalls mit Methylmethacrylat, oder aus Styrol und α -Methylstyrol mit Acrylnitril und gegebenenfalls mit Methylmethacrylat.

20

Die Styrol-Acrylnitril-Copolymerisate sind bekannt und lassen sich durch radikalische Polymerisation, insbesondere durch Emulsions-, Suspensions-, Lösungs- oder Massepolymerisation herstellen. Die Copolymerisate besitzen vorzugsweise Molekulargewichte \bar{M}_w (Gewichtsmittel, ermittelt durch Lichtstreuung oder Sedimentation) zwischen 15 000 und 200 000 g/mol.

25

Besonders bevorzugte Copolymerisate sind auch statistisch aufgebaute Copolymerisate aus Styrol und Maleinsäureanhydrid, die bevorzugt durch eine kontinuierliche Masse oder Lösungspolymerisation bei unvollständigen Umsätzen aus dem entsprechenden Monomeren hergestellt werden können.

30

Die Anteile der beiden Komponenten der erfindungsgemäß geeigneten statistisch aufgebauten Styrol-Maleinsäureanhydrid-Copolymeren können innerhalb weiter Grenzen variiert werden. Der bevorzugte Gehalt an Maleinsäureanhydrid liegt bei 5 bis 25 Gew.-%.

5

Anstelle von Styrol können die Polymeren auch kernsubstituierte Styrole, wie p-Methylstyrol, 2,4-Dimethylstyrol und andere substituierte Styrole, wie α -Methylstyrol, enthalten.

10

Die Molekulargewichte (Zahlenmittel \bar{M}_n) der Styrol-Maleinsäureanhydrid-Copolymeren können über einen weiten Bereich variieren. Bevorzugt ist der Bereich von 60 000 bis 200 000 g/mol. Bevorzugt ist für diese Produkte eine Grenzviskosität von 0,3 bis 0,9 (gemessen in Dimethylformamid bei 25°C; siehe hierzu Hoffmann, Krömer, Kuhn, Polymeranalytik I, Stuttgart 1977, Seite 316 ff.).

15

Geeignet als thermoplastische Kunststoffe sind auch Pfropf-Copolymerisate. Diese umfassen Pfropfcopolymerisate mit kautschukelastischen Eigenschaften, die im wesentlichen aus mindestens 2 der folgenden Monomeren erhältlich sind: Chloropren, Butadien-1,3, Isopren, Styrol, Acrylnitril, Ethylen, Propylen, Vinylacetat und (Meth)-Acrylsäureester mit 1 bis 18 C-Atomen in der Alkoholkomponente; also Polymerisate, wie sie z.B. in „Methoden der Organischen Chemie“ (Houben-Weyl), Bd. 14/1, Georg Thieme-Verlag, Stuttgart 1961, S. 393-406 und in C.B. Bucknall, „Toughened Plastics“, Appl. Science Publishers, London 1977, beschrieben sind. Bevorzugte Pfropfpolymerisate sind partiell vernetzt und besitzen Gelgehalte von über 20 Gew.-%, vorzugsweise über 40 Gew.-%, insbesondere über 60 Gew.-%.

20

25

30

Bevorzugt zum Einsatz kommende Pfropf-Copolymerisate sind z.B. Copolymerisate aus Styrol und/oder Acrylnitril und/oder (Meth)-Acrylsäurealkylestern gepfropft auf Polybutadiene, Butadien/Styrol-Copolymerisate und Acrylatkautschuke; d.h. Copolymerisate der in der DE-OS 1 694 173 (= US-PS 3 564 077) beschriebenen

Art; mit Acryl- oder Methacrylsäurealkylestern, Vinylacetat, Acrylnitril, Styrol und/oder Alkylstyrolen gepfropfte Polybutadiene, Butadien/Styrol- oder Butadien/Acrylnitril-Copolymerisate, Polyisobutene oder Polyisoprene, wie sie z.B. in der DE-OS 2 348 377 (= US-PS 3 919,353) beschrieben sind.

5

Besonders bevorzugte Polymerisate sind z.B. ABS-Polymerisate, wie sie z.B. in der DE-OS 2 035 390 (= US-PS 3 644 574) oder in der DE-OS 2 248 242 (= GB-PS 1 409 275) beschrieben sind.

10 Die Pfpf-Copolymerisate können nach bekannten Verfahren wie Masse-, Suspension, Emulsions- oder Masse-Suspensionsverfahren hergestellt werden.

Als thermoplastische Polyamide können Polyamid 66 (Polyhexamethylenadipinamid) oder Polyamide von cyclischen Lactamen mit 6 bis
15 12 C-Atomen, bevorzugt von Laurinlactam und besonders bevorzugt ϵ -Caprolactam = Polyamid 6 (Polycaprolactam) oder Copolyamide mit Hauptbestandteilen 6 oder 66 oder Abmischungen mit Hauptbestandteil der genannten Polyamide verwendet werden. Bevorzugt ist durch aktivierte anionische Polymerisation hergestelltes Polyamid 6 oder durch aktivierte anionische Polymerisation hergestelltes
20 Copolyamid mit Hauptbestandteil Polycaprolactam.

Als keramische Materialien eignen sich Metalloxide, Metallcarbide, Metallnitride der oben genannten Metalle sowie Verbunde dieser Materialien.

25 Die Oberflächentopographie einer beliebigen Oberfläche läßt sich grundsätzlich durch eine Zusammensetzung aus Fourierkomponenten der Ortsfrequenzen f_x und f_y und der zu den Frequenzen zugehörigen Amplituden $a(f_x)$ und $a(f_y)$ beschreiben. $\lambda_x = f_x^{-1}$ und $\lambda_y = f_y^{-1}$ sind dabei die Strukturlängen der Koordinaten x und y .
In der Technik ist die Verwendung der sog. spektralen Leistungsdichte $S_2(f_x, f_y)$
30 gebräuchlich. Die gemittelte spektrale Leistungsdichte ist proportional zum Mittelwert aller quadratischen Amplituden bei den jeweiligen Ortsfrequenzen f_x und

f_y. Handelt es sich um eine isotrope Oberfläche, läßt sich die Oberflächentopographie durch eine, über den Polarwinkel gemittelte spektrale Leistungsdichte PSD(f) charakterisieren. Die spektrale Leistungsdichte PSD(f) ist immer noch eine zweidimensionale Funktion der Dimension [Länge]⁴, bei der jedoch beide
5 Richtungen identisch sind und nur eine betrachtet wird. Diese Berechnung ist z.B. in der Veröffentlichung von C. Ruppe und A. Duparré, Thin Solid Films, 288, (1996), Seite 9 in Gleichung (2) beschrieben.

Je nachdem welches Meßverfahren zur Bestimmung der Topographie eingesetzt wird, resultiert die spektrale Leistungsdichte unmittelbar, oder muß durch eine
10 Fourier-Transformation von Höhenprofilaten der Topographie in die PSD(f) umgerechnet werden. Diese Umrechnung ist z.B. in der Veröffentlichung von C. Ruppe und A. Duparré, Thin Solid Films, 288, (1996), Seite 9 beschrieben, die hiermit als Referenz eingeführt wird und somit als Teil der Offenbarung gilt.

15 Die Oberflächentopographie einer ultraphoben Oberfläche unter einem Flüssigkeitstropfen weist Erhebungen und Vertiefungen auf, deren Höhe bzw. Tiefe zwischen 0,1 nm und 1 mm variieren. Aufgrund dieser enormen Bandbreite ist es derzeit noch nicht möglich, die Oberflächentopographie mit einem einzigen Meßverfahren zu be-
20 stimmen, so daß 3 Meß- und Auswertungsverfahren miteinander kombiniert werden müssen, um die Oberflächentopographie genau bestimmen zu können. Diese Meßverfahren sind:

1. Weißlichtinterferometrie (WLI)
2. Rasterkraftmikroskopie (AFM)
- 25 3. Rastertunnelmikroskopie (STM).

Mit diesen Meßverfahren wird die PSD(f) jeweils abschnittsweise in relativ schmalen überlappenden Ortsfrequenzbereichen Δf bestimmt. Anschließend wird diese abschnittsweise ermittelte spektrale Leistungsdichte zu der gesamten PSD(f) im Orts-
30 frequenzbereich von $f=10^{-3} \mu\text{m}^{-1}$ bis $f=10^3 \mu\text{m}^{-1}$ zusammengesetzt. Die Technik des Zusammensetzens von abschnittsweise ermittelten PSD-Kurven ist z.B. bei C. Ruppe

und A. Duparré, Thin Solid Films, 288, (1996), Seite 10 gezeigt, die hiermit als Referenz eingeführt wird und somit als Teil der Offenbarung gilt.

Weißlichtinterferometrie (WLI) wird zur Bestimmung der spektralen Leistungsdichte
5 im Ortsfrequenzbereich von $\Delta f = 1 \times 10^{-3} \mu\text{m}^{-1} - 1 \mu\text{m}^{-1}$ eingesetzt, wobei mit dem:

Meßfeld: $1120 \mu\text{m} \times 1120 \mu\text{m}$ ein Ortsfrequenzbereich von:

$\Delta f = 9 \times 10^{-4} \mu\text{m}^{-1}$ bis $2 \times 10^{-1} \mu\text{m}^{-1}$,

dem Meßfeld: $280 \mu\text{m} \times 280 \mu\text{m}$ ein Ortsfrequenzbereich von:

$\Delta f = 4 \times 10^{-3} \mu\text{m}^{-1}$ bis $9 \times 10^{-1} \mu\text{m}^{-1}$,

10 dem Meßfeld: $140 \mu\text{m} \times 140 \mu\text{m}$ ein Ortsfrequenzbereich von:

$\Delta f = 7 \times 10^{-3} \mu\text{m}^{-1}$ bis $2 \times 10^0 \mu\text{m}^{-1}$ vermessen wird.

Bei dieser Meßmethode wird ein Höhenprofil $z(x, y)$ mit einem Weißlichtinterferometer bestimmt, wobei z die Höhe über einer beliebigen Referenzhöhe z_0 an dem jeweiligen Ort x bzw. y ist. Der genaue Versuchsaufbau und das Meßverfahren kann
15 aus R.J. Recknagel, G. Notni, Optics Commun. 148, 122-128 (1998) entnommen werden. Die Umrechnung des Höhenprofils $z(x, y)$ erfolgt analog dem Vorgehen bei der unten beschriebenen Rasterkraftmikroskopie bzw. Rastertunnelmikroskopie.

20 Rasterkraftmikroskopie (AFM) wird zur Bestimmung der spektralen Leistungsdichte im Ortsfrequenzbereich von $\Delta f = 1 \times 10^{-2} \mu\text{m}^{-1} - 1 \times 10^2 \mu\text{m}^{-1}$ eingesetzt und ist ein dem Fachmann allgemein bekanntes Meßverfahren, bei dem ein Höhenprofil $z_{m,n}$ der Oberfläche mit einem Rasterkraftmikroskop im Kontakt- oder Tapping-Modus aufgenommen wird. Bei diesem Meßverfahren werden unterschiedliche Scanbereiche
25 (Abtastbereiche) $L \times L$ eingesetzt. Mit diesen Abtastbereichen und der Anzahl der Datenpunkte N errechnet sich die minimale bzw. maximale Ortsfrequenz, die pro Abtastbereich untersucht werden kann, wobei gilt: $f_{\text{max}} = N/2L$ bzw. $f_{\text{min}} = 1/L$. Vorzugsweise werden 512 Meßpunkte pro Abtastbereich eingesetzt, so daß im

Abtastbereich $50 \mu\text{m} \times 50 \mu\text{m}$ ein Ortsfrequenzbereich von:

30 $\Delta f = 2 \times 10^{-2} \mu\text{m}^{-1}$ bis $5 \mu\text{m}^{-1}$,

im Abtastbereich $10 \mu\text{m} \times 10 \mu\text{m}$ ein Ortsfrequenzbereich von:

$$\Delta f = 1 \times 10^{-1} \mu\text{m}^{-1} \text{ bis } 3 \times 10^1 \mu\text{m}^{-1},$$

und im Abtastbereich $1 \mu\text{m} \times 1 \mu\text{m}$ ein Ortsfrequenzbereich von:

$$\Delta f = 1 \mu\text{m}^{-1} \text{ bis } 3 \times 10^2 \mu\text{m}^{-1} \text{ vermessen wird.}$$

- 5 Das Höhenprofil $z_{m,n}$ wird auf eine beliebige Referenzhöhe z_0 bezogen. m, n sind Meßpunkte in x - bzw. y -Richtung, die in einem äquidistanten Abstand ΔL aufgenommen werden. Die Höhenprofilaten werden gemäß den Gleichungen 1 und 2 der Veröffentlichung von C. Ruppe und A. Duparré, Thin Solid Films, 288, (1996), Seite 9 in die gemittelte spektrale Leistungsdichte PSD umgerechnet.

10

Rastertunnelmikroskopie (STM) wird zur Bestimmung der spektralen Leistungsdichte im Ortsfrequenzbereich von $\Delta f = 1 \times 10^1 \mu\text{m}^{-1} - 1 \times 10^3 \mu\text{m}^{-1}$ eingesetzt und ist ein dem Fachmann allgemein bekanntes Meßverfahren, bei dem ein Höhenprofil $z_{m,n}$ der Oberfläche mit einem Rastertunnelmikroskop aufgenommen

15 wird. Auch bei diesem Meßverfahren werden unterschiedliche Abtastbereiche $L \times L$ eingesetzt. Mit diesen Abtastbereichen und der Anzahl der Datenpunkte N errechnet sich die minimale bzw. maximale Ortsfrequenz, die pro Abtastbereich untersucht werden kann, wobei gilt:

- 20 $f_{\max} = N/2L$ bzw. $f_{\min} = 1/L$. Vorzugsweise werden 512 Meßpunkte pro Abtastbereich eingesetzt, so daß im

Abtastbereich $0,5 \mu\text{m} \times 0,5 \mu\text{m}$ ein Ortsfrequenzbereich von:

$$\Delta f = 2 \mu\text{m}^{-1} \text{ bis } 5 \times 10^2 \mu\text{m}^{-1},$$

Abtastbereich $0,2 \mu\text{m} \times 0,2 \mu\text{m}$ ein Ortsfrequenzbereich von:

- 25 $\Delta f = 5 \mu\text{m}^{-1} \text{ bis } 1 \times 10^3 \mu\text{m}^{-1},$

Abtastbereich $0,1 \mu\text{m} \times 0,1 \mu\text{m}$ ein Ortsfrequenzbereich von:

$$\Delta f = 1 \times 10^1 \mu\text{m}^{-1} \text{ bis } 3 \times 10^3 \mu\text{m}^{-1}$$

vermessen wird.

- 30 Das Höhenprofil $z_{m,n}$ wird auf eine beliebige Referenzhöhe z_0 bezogen. m, n sind Meßpunkte in x - bzw. y -Richtung, die in einem äquidistanten Abstand ΔL

aufgenommen werden. Die Höhenprofilaten werden gemäß den Gleichungen 1 und 2 der Veröffentlichung von C. Ruppe und A. Duparré, Thin Solid Films, 288, (1996), Seite 9 in die gemittelte spektrale Leistungsdichte PSD umgerechnet.

- 5 Der genaue Versuchsaufbau und die Durchführung von AFM und STM Messungen ist z.B. in der Veröffentlichung von S.N. Magonov, M.-H. Whangbo, Surface Analysis with STM and AFM, VCH, Weinheim 1996, insbesondere auf den Seiten 47-62 beschrieben.
- 10 Die mit den unterschiedlichen Meßverfahren bzw. mit den unterschiedlichen Abtastbereichen erhaltenen PSD-Kurven, werden zu einer Kurve $PSD(f)$ im Ortsfrequenzbereich von $10^{-3} \mu m^{-1}$ bis $10^3 \mu m^{-1}$ zusammengesetzt. Die Zusammensetzung der $PSD(f)$ -Kurve erfolgt gemäß einer Vorgehensweise wie sie bei C. Ruppe und A. Duparré, Thin Solid Films, 288, (1996), Seite 10-11
- 15 beschrieben ist. Die Figuren 1 - 4 zeigen das Ergebnis für $PSD(f)$ Kurven in doppeltlogarithmischer Darstellung, aufgetragen als $\log(PSD(f) / nm^4)$ als Funktion von $\log(f / \mu m^{-1})$.
- Spektrale Leistungsdichten von dieser Art sind auch für viele andere Oberflächen seit langem bekannt und für verschiedenste Zwecke gebräuchlich, vgl. z.B. J. C. Stover,
- 20 Optical Scattering, 2nd Edition, SPIE Press, Bellingham, Washington, USA 1995, Kapitel 2, Seite 29ff. und Kapitel 4, Seite 85ff.
- Um eine bessere Veranschaulichung der Topographie der Oberflächen für die hier verfolgten Zwecke zu erreichen, wird aus den spektralen Leistungsdichten $PSD(f)$ eine ortsfrequenzabhängige Amplitude $a(f)$ der sinusförmigen Fourierkomponenten
- 25 errechnet. Hierzu verwendet man die Formeln (4.19) auf Seite 103 sowie die Tabelle 2.1 auf Seite 34 und Tabelle 2.2 auf Seite 37 aus J. C. Stover, Optical Scattering, 2nd Edition, SPIE Press, Bellingham, Washington, USA 1995.
- Die mit den zugehörigen Strukturlängen $\lambda=f^{-1}$ normierten Amplituden $a(f)$ der sinusförmigen Fourierkomponenten sind in den Figuren 5 - 8 gegen die logarithmische Ortsfrequenz $\log(f / \mu m^{-1})$ in der Funktion S als
- 30

$$S(\log f) = a(f) \cdot f \quad (1)$$

aufgetragen. Der Erfindung liegt die überraschende Erkenntnis zugrunde, daß eine Oberfläche, die man mit einer Struktur versieht, bei der das Integral der Funktion

5 $S(\log f) = a(f) \cdot f$ errechnet zwischen den Integrationsgrenzen $f_1/\mu\text{m}^{-1} = -3$ und $f_2/\mu\text{m}^{-1} = 3$, größer 0,5 beträgt und die aus hydrophobem Material besteht oder mit hydrophobem Material beschichtet ist, ultraphobe Eigenschaften aufweist, so daß ein Wassertropfen auf dieser Oberfläche in der Regel einen Randwinkel $> 150^\circ$ aufweist.

10 Diese völlig überraschende neue Erkenntnis ermöglicht die Vorhersage von vielen Details zu möglichen Verfahrensschritten bei der Herstellung von ultraphoben Oberflächen. Die Kernaussage der Erkenntnis ist folgende: Die Figuren 5-8 zeigen die mit den Wellenlängen $\lambda=f^{-1}$ normierten Strukturamplituden $a(f) \cdot f$ für verschiedene Frequenzen f auf der logarithmischen Frequenzskala $\log(f)$. Eine Wert
15 für $a(f) \cdot f = 0,5$ bedeutet beispielsweise, dass die normierte Amplitude, also die „Rauheit“ dieser Fourierkomponente das 0,5 fache ihrer Wellenlänge $\lambda=f^{-1}$ beträgt. Das Integral der Gleichung (1) sagt somit aus, dass

- der Mittelwert aller normierten Amplituden $a(f) \cdot f$ bei den einzelnen verschiedenen Frequenzen einen Wert von 0,5 überschreiten muss, d.h. die
20 über alle Frequenzen gemittelte Rauigkeit maximiert werden muss, um zu einer ultraphoben Oberfläche zu gelangen.
- verschiedene Ortsfrequenzen mit dem gleichen Gewicht in diese Summe eingehen (durch die $\log(f)$ Darstellung). Es ist somit unbedeutend in welchem Frequenzbereich die einzelnen Rauigkeiten liegen.

25 Auf der Basis dieser Erkenntnis weiß der Fachmann, dass beispielsweise die Aufrauhung einer Oberfläche durch kugelförmige Partikel einer einheitlichen Größe ungünstig ist. Günstig ist jedoch die zusätzliche Aufrauhung der Partikeloberflächen durch kleinere Strukturen, z.B. durch kleine Partikel, die auf den großen aufsitzen oder anhaften, nicht aber neben den großen Partikeln getrennt vorliegen.

Weiterhin wird deutlich, dass beispielsweise bei der Aufrauhung einer Oberfläche durch Einbringung von Kratzern (z.B. durch Schleifpartikel) darauf zu achten ist, dass die Vertiefungen einer Kratzspur ihrerseits wieder möglichst rauh sein müssen innerhalb der nächsten Größenordnung der Abmessung. Ist dies nicht der Fall, sind
5 die primären Vertiefungen ihrerseits wieder in einem weiteren Arbeitsgang aufzurauen.

Dabei sei bemerkt, daß die hier beschriebene neue Erkenntnis keine Einschränkung hinsichtlich der Form oder des Profils der Vertiefungen bzw. rauhen Strukturen
10 macht. Beim Beispiel von rauhen Partikeln, die auf eine Oberfläche aufgebracht werden und die notwendige Struktur für eine ultraphobe Oberfläche bilden, können die feineren Unterstrukturen auf den Partikeln selbst eine völlig andere Form haben (d.h. ein anderes Ortsfrequenzspektrum) als die Struktur, die die Partikel selber auf der Oberfläche bilden.

15 Mit der Bestimmung frequenzabhängiger Amplituden der Fourierkomponenten mit Hilfe der spektralen Leistungsdichte in der oben genannten Form wird darüber hinaus eine nicht bekannte Möglichkeit eröffnet, unterschiedliche Materialien mit völlig unterschiedlicher Oberflächenstruktur auf ihre ultraphobe Eigenschaft hin zu prüfen
20 und eine Charakterisierung zu erreichen.

Gegenstand der Erfindung ist ferner ein Verfahren zur Prüfung von Oberflächen auf ultraphobe Eigenschaften, dadurch gekennzeichnet, daß die Oberfläche dünn-
schichtig mit einem Edelmetall oder GaAs als Haftvermittler, insbesondere mit Gold,
25 insbesondere einer Schichtdicke von 10 bis 100nm, durch Zerstäubung beschichtet, mit einem Phobierungshilfsstoff, bevorzugt mit Dekanthiol beschichtet wird, anschließend die Oberflächentopographie, insbesondere mittels einer Kombination von Rastertunnelmikroskopie, Rasterkraftmikroskopie und Weißlichtinterferometrie analysiert wird und aus den gemessenen Daten die Ortsfrequenzen f der einzelnen
30 Fourierkomponenten und deren Amplituden $a(f)$ ausgedrückt durch das Integral der Funktion S

$$S(\log f) = a(f) \cdot f \quad (1)$$

errechnet zwischen den Integrationsgrenzen $\log (f_1/\mu\text{m}^{-1}) = -3$ und $\log (f_2/\mu\text{m}^{-1}) = 3$ gebildet wird und ggf. zusätzlich der Randwinkel von Wasser auf der so behandelten Oberfläche gemessen wird.

Durch die Beschichtung mit einem Haftvermittler (typischerweise Gold von 10 bis 100 nm) und die Wahl eines einheitlichen Phobierungsmittels wird die Untersuchung unterschiedlichster Materialien, deren Oberfläche grundsätzlich zur Ausbildung ultraphober Oberflächeneigenschaften geeignet ist, materialunabhängig möglich. So werden verschiedene Oberflächenstrukturen untereinander vergleichbar.

Bevorzugt ist eine ultraphobe Oberfläche, dadurch gekennzeichnet, dass die Oberfläche eine Beschichtung mit einem hydrophoben Phobierungshilfsmittel, insbesondere einer anionischen, kationischen, amphoteren oder nichtionischen, grenzflächenaktiven Verbindung aufweist.

Als Phobierungshilfsmittel sind grenzflächenaktive Verbindungen mit beliebiger Molmasse anzusehen. Bei diesen Verbindungen handelt es sich bevorzugt um kationische, anionische, amphotere oder nicht-ionische grenzflächenaktive Verbindungen, wie sie z.B. im Verzeichnis „Surfactants Europa, A Dictionary of Surface Active Agents available in Europe, Edited by Gordon L. Hollis, Royal Society of Chemistry, Cambridge, 1995 aufgeführt werden.

Als anionische Phobierungshilfsmittel sind beispielsweise zu nennen: Alkylsulfate, Ethersulfate, Ethercarboxylate, Phosphatester, Sulfosuccinate, Sulfosuccinatamide, Paraffinsulfonate, Olefinsulfonate, Sarcosinate, Isothionate, Taurate und Lingninische Verbindungen.

Als kationische Phobierungshilfsmittel sind beispielsweise quarternäre Alkylammoniumverbindungen und Imidazole zu nennen

5 Amphotere Phobierungshilfsmittel sind zum Beispiel Betaine, Glycinate, Propionate und Imidazole.

Nichtionische Phobierungshilfsmittel sind beispielsweise: Alkoxylate, Alkyloamide, Ester, Aminoxide, Alkypolyglykoside, Alkylsulfide und Alkyldisulfide. Weiterhin kommen in Frage: Umsetzungsprodukte von Alkylenoxiden mit alkylierbaren
10 Verbindungen, wie z. B. Fettalkoholen, Fettaminen, Fettsäuren, Phenolen, Alkylphenolen, Arylalkylphenolen, wie Styrol-Phenol-Kondensate, Carbonsäureamiden und Harzsäuren.

Besonders bevorzugt sind Phobierungshilfsmittel bei denen 1 bis 100 %, besonders
15 bevorzugt 60 bis 95 % der Wasserstoffatome durch Fluoratome substituiert sind. Beispielhaft seien perfluoriertes Alkylsulfat, perfluorierte Alkylsulfonate, perfluorierte Alkylsulfide, perfluorierte Alkyldisulfide, perfluorierte Alkylphosphonate, perfluorierte Alkylphosphinate und perfluorierte Carbonsäuren genannt.

20 Bevorzugt werden als polymere Phobierungshilfsmittel zur hydrophoben Beschichtung oder als polymeres hydrophobes Material für die Oberfläche Verbindungen mit einer Molmasse $M_w > 500$ bis 1.000.000, bevorzugt 1.000 bis 500.000 und besonders bevorzugt 1500 bis 20.000 eingesetzt. Diese polymeren Phobierungshilfsmittel können nichtionische, anionische, kationische oder amphotere Ver-
25 bindungen sein. Ferner können diese polymeren Phobierungshilfsmittel Homo- und Copolymerisate, Pfropf- und Pfropfcopolymerisate sowie statistische Blockpolymere sein.

30 Besonders bevorzugte polymere Phobierungshilfsmittel sind solche vom Typ AB-, BAB- und ABC-Blockpolymere. In den AB- oder BAB-Blockpolymeren ist das A-

Segment ein hydrophiles Homopolymer oder Copolymer, und der B-Block ein hydrophobes Homopolymer oder Copolymer oder ein Salz davon.

- 5 Besonders bevorzugt sind auch anionische, polymere Phobierungshilfsmittel, insbesondere Kondensationsprodukte von aromatischen Sulfonsäuren mit Formaldehyd und Alkylnaphthalinsulfonsäuren oder aus Formaldehyd, Naphthalinsulfonsäuren und/oder Benzolsulfonsäuren, Kondensationsprodukte aus gegebenenfalls substituiertem Phenol mit Formaldehyd und Natriumbisulfit.
- 10 Weiterhin bevorzugt sind Kondensationsprodukte, die durch Umsetzung von Naphtholen mit Alkanolen, Anlagerungen von Alkylenoxid und mindestens teilweiser Überführung der terminalen Hydroxygruppen in Sulfogruppen oder Halbester der Maleinsäure und Phthalsäure oder Bernsteinsäure erhältlich sind.
- 15 In einer anderen bevorzugten Ausführung ist das Phobierungshilfsmittel aus der Gruppe der Sulfobernsteinsäureester sowie Alkylbenzolsulfonate. Weiterhin bevorzugt sind sulfatierte, alkoxylierte Fettsäuren oder deren Salze. Als alkoxylierte Fettsäurealkohole werden insbesondere solche mit 5 bis 120, mit 6 bis 60, ganz besonders bevorzugt mit 7 bis 30 Ethylenoxideinheiten versehene C₆-C₂₂-Fettsäurealkohole, die gesättigt oder ungesättigt sind, insbesondere Stearylalkohol, ver-
- 20 standen. Die sulfatierten alkoxylierten Fettsäurealkohole liegen vorzugsweise als Salz, insbesondere als Alkali- oder Aminsalze, vorzugsweise als Diethylaminsalz vor.
- 25 Weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung einer ultraphoben Oberfläche, dass dadurch gekennzeichnet ist, dass eine Form, die das Negativ einer für eine ultraphobe Oberfläche geeigneten Oberflächentopographie aufweist, mit einer Mischung aus einem Kunststoff und einem hydrophoben oder insbesondere oleophoben Additiv, das sich beim Aushärten als dünner Film zwischen
- 30 der Formoberfläche und dem Kunststoffformkörper abscheidet, abgeformt wird.

In einer anderen bevorzugten Ausführungsform wird die Form mit einem Polymer abgegossen und der Polymer-Formkörper anschließend mit einem hydrophoben oder insbesondere oleophoben Überzug versehen.

- 5 Eine Form im Sinne der Erfindung ist jede beliebige Form, die mit Polymeren oder Polymermischungen ausgegossen werden kann. Diese Form weist eine Oberfläche auf, deren Oberflächentopographie das Negativ zu einer beliebigen ultraphoben Oberfläche ist.
- 10 Vorzugsweise entspricht die Oberflächentopographie einer ultraphoben Oberfläche jedoch der einer gebeizten, eloxierten und gesealten (d.h. mit Heißwasser oder Wasserdampf behandelten) Aluminium-Oberfläche, wie sie durch die in der deutschen Patentanmeldung mit dem Aktenzeichen 19860138.7 offenbarten Verfahren erhältlich sind, wobei die Oberflächen keinen hydrophoben Überzug
- 15 aufweisen müssen. Dabei wird die Oberfläche eines Aluminiumträgers, insbesondere durch eine saure elektrochemische Beizung, eine anodische Oxidation, sowie in heißem Wasser oder Wasserdampf einer Temperatur von 50 bis 100°C behandelt, gegebenenfalls mit einer Haftvermittlerschicht beschichtet.
- 20 Das Abformen der Oberfläche kann je nach verwendetem Material durch Ausgießen oder Anspritzen mit verflüssigtem oder gelöstem thermoplastischen Kunststoff bzw. mit noch nicht ausgehärtetem Kunststoff erfolgen. Entsprechende Techniken sind bekannt und dem Fachmann der Kunststofftechnik geläufig.
- 25 Weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung einer Oberfläche mit ultraphoben Eigenschaften, das dadurch gekennzeichnet ist, dass die Oberfläche von einer positiven Form, die eine für eine ultraphobe Oberfläche geeignete Oberflächenstruktur aufweist, mit einer Mischung aus einem Kunststoff und einem hydrophoben oder insbesondere oleophoben Additiv, das sich beim
- 30 Aushärten als dünner Film zwischen der Formoberfläche und dem Kunststoffformkörper abscheidet, abgeformt wird.

In einer anderen bevorzugten Ausführungsform wird die Form mit einem Polymer abgegossen und der Polymer-Formkörper anschließend mit einem hydrophoben oder insbesondere oleophoben Überzug versehen.

5

Eine Form im Sinne der Erfindung ist jede beliebige Form, die mit Polymeren oder Polymermischungen ausgegossen werden kann. Diese Form weist eine Oberfläche auf, deren Oberflächentopographie das Negativ zu einer beliebigen Oberfläche ist, die strukturelle Voraussetzung für eine ultraphobe Oberfläche bietet.

10

Vorzugsweise entspricht die Oberflächentopographie einer ultraphoben Oberfläche jedoch der einer gebeizten, eloxierten und gesealten (d.h. mit Heißwasser oder Wasserdampf behandelten) Aluminium-Oberfläche, wie sie durch die in der deutschen Patentanmeldung mit dem Aktenzeichen 19860138.7 offenbarten Verfahren erhältlich sind, wobei die Oberflächen keinen hydrophoben Überzug aufweisen müssen. Dabei wird die Oberfläche eines Aluminiumträgers, insbesondere durch eine saure elektrochemische Beizung, eine anodische Oxidation, sowie in heißem Wasser oder Wasserdampf einer Temperatur von 50 bis 100°C behandelt, gegebenenfalls mit einer Haftvermittlerschicht beschichtet.

20

Das Abformen der Oberfläche kann je nach verwendetem Material durch Ausgießen oder Anspritzen mit verflüssigtem oder gelöstem thermoplastischen Kunststoff bzw. mit noch nicht ausgehärtetem Kunststoff erfolgen. Entsprechende Techniken sind bekannt und dem Fachmann der Kunststofftechnik geläufig.

25

Dem erfindungsgemäßen Verfahren liegt die überraschende Erkenntnis zugrunde, dass eine Oberfläche, deren Topographie die Voraussetzungen für eine ultraphobe Oberfläche aufweist, direkt abgeformt werden kann und aus dem erhaltenen Negativ wieder eine ultraphobe Oberfläche resultiert. Durch diese Verfahrensweise erübrigt sich die aufwendige Erstellung eines Negatives der Topographie einer ultraphoben Oberfläche, wie sie vom Stand der Technik gelehrt wird.

30

Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren können ultraphobe Oberflächen hergestellt werden, bei denen der Kontaktwinkel eines Tropfens, der auf der Oberfläche liegt, $\geq 155^\circ$ beträgt. Gegenstand der Erfindung sind deshalb auch die durch das
5 erfindungsgemäße Verfahren erhaltenen ultraphoben Oberflächen.

Für die Durchführung beider Abformverfahren geeignete Kunststoffe sind duroplastische oder thermoplastische Kunststoffe.

10 Der duroplastische Kunststoff ist insbesondere aus der Reihe: Diallylphthalat-Harz, Epoxid-Harz, Harnstoff-Formaldehyd-Harz, Melamin-Formaldehyd-Harz, Melamin-Phenol-Formaldehyd-Harz, Phenol-Formaldehyd-Harz, Polyimid, Silikonkautschuk und ungesättigtes Polyesterharz ausgewählt.

15 Der thermoplastische Kunststoff ist insbesondere aus der Reihe: thermoplastisches Polyolefin, z. B. Polypropylen oder Polyethylen, Polycarbonat, Polyestercarbonat, Polyester (z.B. PBT oder PET), Polystyrol, Styrolcopolymerisat, SAN-Harz, kautschukhaltiges Styrol-Pfropf-Copolymerisat, z.B. ABS-Polymerisat, Polyamid, Polyurethan, Polyphenylensulfid, Polyvinylchlorid oder beliebigen möglichen
20 Mischungen der genannten Polymere ausgewählt.

Die Form wird erfindungsgemäß mit einer Mischung ausgegossen die aus einem Polymer wie PC oder PMMA und einem hydrophoben und/oder oleophoben Additiv besteht, das sich beim Aushärten als dünner Film zwischen der Formoberfläche des
25 Negativs und dem gebildeten Polymerformkörper abscheidet.

Als Additiv sind grenzflächenaktive Verbindungen mit beliebiger Molmasse anzusehen. Bei diesen Verbindungen handelt es sich bevorzugt um kationische, anionische, amphotere oder nicht-ionische grenzflächenaktive Verbindungen, wie sie
30 z.B. im Verzeichnis „Surfactants Europa, A Dictionary of Surface Active Agents

available in Europe, Edited by Gordon L. Hollis, Royal Society of Chemistry, Cambridge, 1995 aufgeführt werden.

Als anionische Additive sind beispielsweise zu nennen: Alkylsulfate, Ethersulfate, Ethercarboxylate, Phosphatester, Sulfosuccinate, Sulfosuccinamide, Paraffinsulfonate, Olefinsulfonate, Sarcosinate, Isothionate, Taurate und Lingninische Verbindungen.

Als kationische Additive sind beispielsweise quarternäre Alkylammoniumverbindungen und Imidazole zu nennen

Amphotere Additive sind zum Beispiel Betaine, Glycinate, Propionate und Imidazole.

Nichtionische Additive sind beispielsweise: Alkoxylate, Alkyloamide, Ester, Aminoxide, Alkypolyglykoside, Alkylsulfide und Alkyldisulfide. Weiterhin kommen in Frage: Umsetzungsprodukte von Alkylenoxiden mit alkylierbaren Verbindungen, wie z.B. Fettalkoholen, Fettaminen, Fettsäuren, Phenolen, Alkylphenolen, Arylalkylphenolen, wie Styrol-Phenol-Kondensate, Carbonsäureamiden und Harzsäuren.

Besonders bevorzugt sind Additive bei denen 1 bis 100 %, besonders bevorzugt 60 bis 95 % der Wasserstoffatome durch Fluoratome substituiert sind. Beispielhaft seien perfluoriertes Alkylsulfat, perfluorierte Alkylsulfonate, perfluorierte Alkylsulfide, perfluorierte Alkyldisulfide, perfluorierte Alkylphosphonate, perfluorierte Alkylphosphinate und perfluorierte Carbonsäuren genannt.

Bevorzugt werden als polymere Additive zur hydrophoben Beschichtung oder als polymeres hydrophobes Material für die Oberfläche Verbindungen mit einer Molmasse $M_w > 500$ bis 1.000.000, bevorzugt 1.000 bis 500.000 und besonders bevorzugt 1500 bis 20.000 eingesetzt. Diese polymeren Additive können nichtionische, anionische, kationische oder amphotere Verbindungen sein. Ferner

können diese polymeren Additive Homo- und Copolymerisate, Pfropf- und Pfropfcopolymerisate sowie statistische Blockpolymere sein.

5 Besonders bevorzugte polymere Additive sind solche vom Typ AB-, BAB- und ABC-Blockpolymere. In den AB- oder BAB-Blockpolymeren ist das A-Segment ein hydrophiles Homopolymer oder Copolymer, und der B-Block ein hydrophobes Homopolymer oder Copolymer oder ein Salz davon.

10 Besonders bevorzugt sind auch anionische, polymere Additive, insbesondere Kondensationsprodukte von aromatischen Sulfonsäuren mit Formaldehyd und Alkylnaphthalinsulfonsäuren oder aus Formaldehyd, Naphthalinsulfonsäuren und/oder Benzolsulfonsäuren, Kondensationsprodukte aus gegebenenfalls substituiertem Phenol mit Formaldehyd und Natriumbisulfit.

15 Weiterhin bevorzugt sind Kondensationsprodukte, die durch Umsetzung von Naphtholen mit Alkanolen, Anlagerungen von Alkylenoxid und mindestens teilweiser Überführung der terminalen Hydroxygruppen in Sulfogruppen oder Halbester der Maleinsäure und Phthalsäure oder Bernsteinsäure erhältlich sind.

20 In einer anderen bevorzugten Ausführung ist das Additiv aus der Gruppe der Sulfobernsteinsäureester sowie Alkylbenzolsulfonate. Weiterhin bevorzugt sind sulfatierte, alkoxylierte Fettsäuren oder deren Salze. Als alkoxylierte Fettsäurealkohole werden insbesondere solche mit 5 bis 120, mit 6 bis 60, ganz besonders bevorzugt mit 7 bis 30 Ethylenoxideinheiten versehene C₆-C₂₂-Fettsäure-
25 alkohole, die gesättigt oder ungesättigt sind, insbesondere Stearylalkohol, verstanden. Die sulfatierten alkoxylierten Fettsäurealkohole liegen vorzugsweise als Salz, insbesondere als Alkali- oder Aminsalze, vorzugsweise als Diethylaminsalz vor.

30 Durch diese Verfahrensweise muss der Formkörper nicht mehr mit einem hydrophoben und oder oleophoben Überzug versehen werden, so dass gegebenenfalls ein Verfahrensschritt eingespart wird.

Die erfindungsgemäßen ultraphoben Oberflächen haben unter anderem den Vorteil, daß sie selbstreinigend sind, wobei die Selbstreinigung dadurch erfolgen kann, daß die Oberfläche von Zeit zu Zeit Regen oder bewegtem Wasser ausgesetzt wird.

5 Durch die ultraphobe Eigenschaft der Oberfläche bedingt, rollen die Wassertropfen auf der Oberfläche ab und Schmutzpartikel, die auf der Oberfläche nur sehr schlecht haften, lagern sich an der Oberfläche der abrollenden Tropfen ab und werden somit von der ultraphoben Oberfläche entfernt. Diese Selbstreinigung funktioniert nicht nur mit Wasser sondern auch mit Öl.

10

Gegenstand der Erfindung ist auch ein Werkstoff oder Baustoff, der eine erfindungsgemäße ultraphobe Oberfläche aufweist.

15

Für die erfindungsgemäßen Oberfläche gibt es eine Vielzahl von technischen Verwendungsmöglichkeiten. Gegenstand der Erfindung sind deshalb auch die folgenden Verwendungen der erfindungsgemäßen ultraphoben Oberflächen:

20

Mit der ultraphoben Oberfläche können Schiffsrümpfe beschichtet werden, um deren Reibungswiderstand zu reduzieren.

25

Eine weitere Anwendung der ultraphoben Oberfläche ist die Behandlung von Oberflächen, auf denen kein Wasser anhaften soll, um Vereisung zu vermeiden. Beispielfhaft seien hier die Oberflächen von Wärmetauschern z.B. in Kühlschränken oder die Oberflächen von Flugzeugen genannt.

30

Die erfindungsgemäßen Oberflächen eignen sich außerdem zur Anbringung an Hausfassaden, Dächern, Denkmälern, um diese selbstreinigend zu machen.

Gegenstand der Erfindung ist auch die Verwendung der erfindungsgemäßen ultraphoben Oberfläche zur reibungsvermindernden Auskleidung von Fahrzeugkarosserien, Flugzeug- oder Schiffsrümpfen.

Weiterer Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung der ultraphoben Oberfläche als selbstreinigende Beschichtung oder Beplankung von Bauten, Dächern, Fenstern, keramischem Baumaterial, z.B. für Sanitäranlagen, Haushaltsgeräte.

5

Gegenstand der Erfindung ist ferner die Verwendung der ultraphoben Oberfläche als rostschützende Beschichtung von Metallgegenständen. Gegenstand der Erfindung ist auch die Verwendung der erfindungsgemäßen ultraphoben Oberfläche als transparente Scheibe im Falle von transparentem Substratmaterial oder als

10 Deckschicht von transparenten Scheiben, insbesondere Glas- oder Kunststoffscheiben, insbesondere für Solarzellen, Fahrzeuge oder Gewächshäuser.

15

Gegenstand der Erfindung ist auch die Verwendung der ultraphoben Oberfläche als Beschichtung für Gefäße, in denen Flüssigkeiten gehandhabt werden z.B. um sie zu dosieren oder um sie darin durchzuleiten. Diese Gefäße können z.B. Kanülen, Schläuche oder Aufbewahrungsgefäße sein.

20

Weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung einer Oberfläche mit ultraphoben Eigenschaften auf Basis einer AlMg₃ Legierung, dadurch gekennzeichnet, daß die Oberfläche gereinigt, geätzt, anodisch oxidiert, in kochendem Wasser passiviert, ggf. mit einem Edelmetall als Haftvermittler, insbesondere mit Gold einer Schichtdicke von 10 bis 100nm beschichtet, insbesondere durch Zerstäubung beschichtet wird und mit einem hydrophoben Material, insbesondere mit einer anionischen, kationischen, amphoteren oder nichtionischen, grenzflächen-

25 aktiven Verbindung als Phobierungshilfsstoff beschichtet wird.

Anstelle der Verwendung des Integrals der Funktion S

$$S(\log f) = a(f) \cdot f \quad (1)$$

30

in den Grenzen $\log(f_1 / \mu\text{m}^{-1}) = -3$ und $\log(f_2 / \mu\text{m}^{-1}) = 3$ mit einem Wert größer 0,5 für die Beschreibung der ultraphoben Oberfläche kann ebenso das Integral der Funktion F

$$F(\log f) = 3 + \log(a(f) \cdot f) \quad (2)$$

im Intervall $\log(f_1 / \mu\text{m}^{-1}) = -3$ bis $\log(f_2 / \mu\text{m}^{-1}) = 3$ verwendet werden. Im Bereich positiver Werte für F muss der Wert dieses Integrals größer 5 betragen, um eine Oberfläche mit ultraphoben Eigenschaften zu ergeben. Die Beschreibung mit Hilfe der Funktion F wurde bereits in der deutschen Patentanmeldung mit dem Aktenzeichen 19860136.0 verwendet.

Die Beschreibung (1) mit Hilfe der Funktion S hat jedoch den Vorteil, dass der Wert des Integrals von $S(\log f)$ sehr anschaulich ist. Dieser ist nämlich proportional zu der auf logarithmischer Frequenzskala im Intervall $-3 \leq \log(f/\mu\text{m}^{-1}) \leq 3$ gemittelten normierte Amplitude aller Fourierkomponenten $\langle a(f) \cdot f \rangle$. Die gefundene Bedingung zur Herstellung ultraphober Oberflächen lautet somit kurz: Der auf logarithmischer Frequenzskala bestimmte normierte Mittelwert aller Fourier-Amplituden $\langle a(f) \cdot f \rangle$ muss größer sein als $0,5/6 = 0,08$. Für eine „durchschnittliche“ Frequenz sollte die Fourieramplitude somit mindestens ca. 8% der Strukturlänge sein.

Um die Vergleichbarkeit der beiden Beschreibungen (1) und (2) zu erkennen, sind die Beispiele 1-6 am Schluss in Figur 10 und 11 wie in der Patentanmeldung DE 19860136.0 zusätzlich mit Hilfe der Funktion F angegeben.

Im folgenden wird die Erfindung anhand von Figuren in den Beispielen erläutert.

Figur 1 Darstellung der PSD(f)-Kurven von erfindungsgemäßen ultraphoben Oberflächen der Beispiele 1-6

Figur 2 Darstellung der PSD(f)-Kurven von erfindungsgemäßen ultraphoben Oberflächen der Beispiele 7-9

- Figur 3 Darstellung der PSD(f)-Kurven von erfindungsgemäßen ultraphoben Oberflächen der Beispiele 10-11
- 5 Figur 4 Darstellung der PSD(f)-Kurven von erfindungsgemäßen ultraphoben Oberflächen der Beispiele 12-13
- Figur 5 Darstellung der frequenzabhängigen Amplituden $a(f)$ der Fourierkomponenten von erfindungsgemäßen Oberflächen der Beispiele 1-6
- 10 Figur 6 Darstellung der frequenzabhängigen Amplituden $a(f)$ der Fourierkomponenten von erfindungsgemäßen Oberflächen der Beispiele 7-9
- Figur 7 Darstellung der frequenzabhängigen Amplituden $a(f)$ der Fourierkomponenten von erfindungsgemäßen Oberflächen der Beispiele 10-11
- 15 Figur 8 Darstellung der frequenzabhängigen Amplituden $a(f)$ der Fourierkomponenten von erfindungsgemäßen Oberflächen der Beispiele 12-13
- 20 Figur 9 Darstellung des Wasserrandwinkels als Funktion des Integrals der Funktion $S(\log f) = a(f) \cdot f$ errechnet zwischen den Integrationsgrenzen $\log(f_1 / \mu\text{m}^{-1}) = -3$ und $\log(f_2 / \mu\text{m}^{-1}) = 3$ für die verschiedenen Beispieloberflächen 1-13
- 25 Figur 10 Frequenzabhängige Amplituden $a(f)$ der Fourierkomponenten von erfindungsgemäßen Oberflächen der Beispiele 1-6 in der Form $F(\log f)$ in doppeltlogarithmischer Darstellung (entsprechend der Darstellung in der deutschen Anmeldung DE 19860136.0).
- 30

Figur 11 Darstellung des Wasserrandwinkels als Funktion des Integrals der Funktion $F(\log f)$ errechnet im Bereich positiver Werte von F im Intervall $\log(f_1 / \mu\text{m}^{-1}) = -3$ und $\log(f_2 / \mu\text{m}^{-1}) = 3$ für die verschiedenen Beispieloberflächen 1-6 (entsprechend der Darstellung in der deutschen Anmeldung DE 19860136.0).

Beispiele

Allgemeine Vorbemerkungen zu den Beispielen

5 1. Bestimmung der Oberflächentopographie

Zur Bestimmung der Oberflächentopographie wurde die Oberfläche mit einem Rastertunnelmikroskop, mit einem Rasterkraftmikroskop, mit Weißlichtinterferometrie und mit winkelaufgelöster Lichtstreuung analysiert.

10

Für die Rastertunnelmikroskopie wurde ein Nanoscope III, Digital Instruments, Santa Barbara, Kalifornien eingesetzt, das im Konstantstrom-Modus betrieben wurde. Die Messung wurde an Luft bei Raumtemperatur mit einer mechanisch gezogenen Platin-Iridium-Spitze durchgeführt. Als Scanfläche L^2 wurden nacheinander
15 die Flächen $500 \times 500 \text{ nm}^2$, $200 \times 200 \text{ nm}^2$ und $50 \times 50 \text{ nm}^2$ mit jeweils $N^2 = 512 \times 512$ Datenpunkten in Schrittweiten $\Delta L = N/L$ verwendet.

Die Höhenprofildaten werden gemäß den Gleichungen 1 und 2 der Veröffentlichung von C. Ruppe und A. Duparré, Thin Solid Films, 288, (1996), Seite 9 in die gemittelte spektrale Leistungsdichte PSD umgerechnet.
20

Die Rasterkraftmikroskopie wurde mit einem DIMENSION 3000 Rasterkraftmikroskop der Firma Digital Instruments, Santa Barbara, USA im Kontakt-Modus durchgeführt. Die Messung wird an Luft bei Raumtemperatur durchgeführt. Die Si
25 Spitze hat einen Radius von ca. 10 nm. Als Scanfläche L^2 werden nacheinander die Flächen $1 \times 1 \mu\text{m}^2$, $10 \times 10 \mu\text{m}^2$ und $50 \times 50 \mu\text{m}^2$ mit jeweils $N^2 = 512 \times 512$ Datenpunkten in Schrittweiten $\Delta L = N/L$ verwendet.

Für die Weißlichtinterferometrie wurde ein LEICA DMR Mikroskop der Firma
30 Leica, Wetzlar verwendet. Die Meßfelder betrugen $140 \times 140 \mu\text{m}^2$, $280 \times 280 \mu\text{m}^2$, $1120 \times 1120 \mu\text{m}^2$ und $2800 \times 2800 \mu\text{m}^2$ mit jeweils 512×512 Datenpunkten.

Die mit den oben genannten Messverfahren erhaltenen PSD(Δf)-Kurven wurden dann zu einer einzigen PSD(f)-Kurve zusammengesetzt und doppeltlogarithmisch gemäß Fig. 1-4 aufgetragen, wobei die spektrale Leistungsdichte PSD mit nm⁴ und die Ortsfrequenz f mit μm^{-1} dimensionslos gemacht wurde.

2. Berechnung der frequenzabhängigen Amplituden $a(f)$:

Die frequenzabhängigen Amplituden $a(f)$ werden aus den PSD(f) Kurven gemäß folgender Formel bestimmt.

$$a(f) = \sqrt{4\pi \int_{f/\sqrt{D}}^{f\sqrt{D}} PSD(f') f' df'} \approx 2f \sqrt{\pi PSD(f) \log D}$$

Als Konstante D , die die Breite des Integrationsintervalls bestimmt und innerhalb dessen die Funktion PSD(f) als konstant betrachtet wird, wurde hier in allen Fällen der Wert $D=1,5$ verwendet.

Diese Formel entspricht prinzipiell der Berechnung von ortsfrequenzabhängigen Amplituden, die auch in J.C. Stover, Optical Scattering, 2nd Edition, SPIE Press Bellingham, Washington, USA 1995 in Formel (4.19) auf Seite 103, sowie in Tabelle 2.1 auf Seite 34 und Tabelle 2.2 auf Seite 37 beschrieben ist.

20 Beispiel 1

Ein walzpoliertes AlMg3-Blech mit einer Fläche von 35x35mm² und einer Dicke von 0,5mm wurde mit destilliertem Chloroform, anschließend 20s in wässriger NaOH (5g/l) bei 50°C entfettet.

25 Danach wurde 20s in H₃PO₄ (100g/l) vorgebeizt, 30s in dest. Wasser gespült und 90s in einer Mischung von HCl/H₃BO₃ (je 4g/l) bei 35°C und 120mA/cm² bei 35V Wechselspannung elektrochemisch gebeizt.

Nach 30s Spülung in dest. Wasser und 30s alkalischer Spülung in wässriger NaOH (5g/l) wurde erneut 30s in dest. Wasser gespült und anschließend 90s in H₂SO₄ (200g/l) bei 25°C mit 30mA/cm² bei 50V Gleichspannung anodisch oxidiert.

Danach wurde 30s in dest. Wasser, dann 60s bei 40°C in NaHCO₃ (20 g/l), dann wieder 30s in dest. Wasser gespült und 1 Stunde bei 80°C im Trockenschrank getrocknet.

5 Das so behandelte Blech wurde mit einer etwa 50nm dicken Goldschicht durch Zerstäubung beschichtet. Schließlich wurde die Probe 24 Stunden durch Tauchen in eine Lösung von n-Dekanthiol in Ethanol (1g/l) bei Raumtemperatur in einem geschlossenen Gefäß beschichtet, anschließend mit Ethanol gespült und getrocknet.

10 Die Oberfläche weist für Wasser einen statischen Randwinkel von 167° auf. Bei einer Neigung der Oberfläche um < 10° rollt ein Wassertropfen des Volumens 10µl ab.

15 Die Oberflächentopographie dieser Oberfläche wurde wie in „1. Bestimmung der Oberflächentopographie“ beschrieben, analysiert und die erhaltenen Messdaten als Kurve 1 in Figur 1 aufgetragen.

Das Integral der normierten Fourier-Amplituden $S(\log f)$, errechnet zwischen Integrationsgrenzen $\log(f_1 / \mu\text{m}^{-1}) = -3$ und $\log(f_2 / \mu\text{m}^{-1}) = 3$, beträgt 0,81.

20 Beispiel 2

Bei diesem Beispiel wurde ein AlMg3-Blech genau wie bei Beispiel 1 behandelt und beschichtet, jedoch zusätzlich, vor der Goldbeschichtung 20s in 1M NaOH geätzt, anschließend 30s in dest. Wasser, dann in Ethanol gespült und 1 Stunde bei 80°C im
25 Trockenschrank getrocknet.

Die Oberfläche weist für Wasser einen statischen Randwinkel von 161° auf. Bei einer Neigung der Oberfläche um < 10° rollt ein Wassertropfen des Volumens 10µl ab.

Die Oberflächentopographie dieser Oberfläche wurde wie in „1. Bestimmung der Oberflächentopographie“ beschrieben, analysiert und die erhaltenen Messdaten als Kurve 2 in Figur 1 aufgetragen.

- 5 Das Integral der normierten Fourier-Amplituden $S(\log f)$, errechnet zwischen Integrationsgrenzen $\log(f_1 / \mu\text{m}^{-1}) = -3$ und $\log(f_2 / \mu\text{m}^{-1}) = 3$, beträgt 0,58.

Vergleichsbeispiel 3

- 10 Bei diesem Beispiel wurde ein AlMg3-Blech genau wie bei Beispiel 2 behandelt und beschichtet, jedoch 120s in 1M NaOH geätzt.

- 15 Die Oberfläche weist für Wasser einen statischen Randwinkel von 150° auf. Bei einer Neigung der Oberfläche um $< 10^\circ$ rollt ein Wassertropfen des Volumens $10\mu\text{l}$ nicht ab.

- 20 Die Oberflächentopographie dieser Oberfläche wurde wie in „1. Bestimmung der Oberflächentopographie“ beschrieben, analysiert und die erhaltenen Messdaten als Kurve 1 in Figur 3 aufgetragen.

Das Integral der normierten Fourier-Amplituden $S(\log f)$, errechnet zwischen Integrationsgrenzen $\log(f_1 / \mu\text{m}^{-1}) = -3$ und $\log(f_2 / \mu\text{m}^{-1}) = 3$, beträgt 0,46.

Vergleichsbeispiel 4

- 25 In diesem Beispiel wurde ein Substrat aus Polycarbonat $35 \times 35 \text{mm}^2$ und einer Dicke von 1mm mit einer 200nm dicken Aluminiumschicht zur Zerstäubung beschichtet. Anschließend wurde die Probe 30 Minuten in dest. Wasser bei 100°C behandelt, dann 30s in dest. Wasser bei Raumtemperatur gespült und 1 Stunde bei 80°C im
30 Trockenschrank getrocknet.

Die so behandelte Probe wurde mit einer etwa 50nm dicken Goldschicht durch Zerstäubung beschichtet. Schließlich wurde die Probe 24 Stunden durch Tauchen in eine Lösung von n-Dekanthiol in Ethanol (1g/l) bei Raumtemperatur in einem geschlossenen Gefäß beschichtet, anschließend mit Ethanol gespült und getrocknet.

5

Die Oberfläche weist für Wasser einen statischen Randwinkel von 135° auf. Bei einer Neigung der Oberfläche um $< 10^\circ$ rollt ein Wassertropfen des Volumens 10µl nicht ab.

10 Die Oberflächentopographie dieser Oberfläche wurde wie in „1. Bestimmung der Oberflächentopographie“ beschrieben, analysiert und die erhaltenen Messdaten als Kurve 4 in Figur 1 aufgetragen.

15 Das Integral der normierten Fourier-Amplituden $S(\log f)$, errechnet zwischen Integrationsgrenzen $\log(f_1 / \mu\text{m}^{-1}) = -3$ und $\log(f_2 / \mu\text{m}^{-1}) = 3$, beträgt 0,28.

Vergleichsbeispiel 5

20 In diesem Beispiel wurde ein walzpoliertes AlMg3-Blech mit einer Fläche von $35 \times 35 \text{ mm}^2$ und einer Dicke von 0,5mm mit destilliertem Chloroform entfettet. Nach 30s Spülung in dest. Wasser wurde anschließend 600s in H_2SO_4 (200g/l) bei 20°C mit 10 mA/cm^2 bei 35V Gleichspannung anodisch oxidiert. Danach wurde in dest. Wasser gespült und 1 Stunde bei 80°C im Trockenschrank getrocknet.

25 Das so behandelte Blech wurde mit einer etwa 50nm dicken Goldschicht durch Zerstäubung beschichtet. Schließlich wurde die Probe 24 Stunden durch Tauchen in eine Lösung von n-Dekanthiol in Ethanol (1g/l) bei Raumtemperatur in einem geschlossenen Gefäß beschichtet, anschließend mit Ethanol gespült und getrocknet.

Die Oberfläche weist für Wasser einen statischen Randwinkel von 122° auf. Bei einer Neigung der Oberfläche um $< 10^\circ$ rollt ein Wassertropfen des Volumens $10\mu\text{l}$ nicht ab.

- 5 Die Oberflächentopographie dieser Oberfläche wurde wie in „1. Bestimmung der Oberflächentopographie“ beschrieben, analysiert und die erhaltenen Messdaten als Kurve 5 in Figur 1 aufgetragen.

Das Integral der normierten Fourier-Amplituden $S(\log f)$, errechnet zwischen
10 Integrationsgrenzen $\log(f_1 / \mu\text{m}^{-1}) = -3$ und $\log(f_2 / \mu\text{m}^{-1}) = 3$, beträgt 0,14.

Vergleichsbeispiel 6

- 15 Es wurde ein unbehandelter polierter einkristalliner Si-Wafer mit 200nm Gold bedampft und die Probe 24 Stunden durch Tauchen in eine Lösung von n-Dekanthiol in Ethanol (1g/l) bei Raumtemperatur in einem geschlossenem Gefäß beschichtet, anschließend mit Ethanol gespült und getrocknet.

20 Die Oberfläche weist für Wasser einen statischen Randwinkel von 115° auf. Bei einer Neigung der Oberfläche um $< 10^\circ$ rollt ein Wassertropfen des Volumens $10\mu\text{l}$ nicht ab.

- 25 Die Oberflächentopographie dieser Oberfläche wurde wie in „1. Bestimmung der Oberflächentopographie“ beschrieben, analysiert und die erhaltenen Messdaten als Kurve 6 in Figur 1 aufgetragen.

Das Integral der normierten Fourier-Amplituden $S(\log f)$, errechnet zwischen Integrationsgrenzen $\log(f_1 / \mu\text{m}^{-1}) = -3$ und $\log(f_2 / \mu\text{m}^{-1}) = 3$, beträgt 0,04.

Vergleichsbeispiel 7

In diesem Beispiel wurde ein Substrat aus Polycarbonat $35 \times 35 \text{ mm}^2$ und einer Dicke von 1 mm mit einer 100 nm dicken Aluminiumschicht zur Zerstäubung beschichtet.

5 Anschließend wurde die Probe 3 Minuten in dest. Wasser bei 100°C behandelt, dann 30 s in dest. Wasser bei Raumtemperatur gespült und 1 Stunde bei 80°C im Trockenschrank getrocknet.

10 Die so behandelte Probe wurde mit einer etwa 100 nm dicken Goldschicht durch Zerstäubung beschichtet. Schließlich wurde die Probe 24 Stunden durch Tauchen in eine Lösung von n-Dekanthiol in Ethanol (1 g/l) bei Raumtemperatur in einem geschlossenen Gefäß beschichtet, anschließend mit Ethanol gespült und getrocknet.

15 Die Oberfläche weist für Wasser einen statischen Randwinkel von 147° auf. Bei einer Neigung der Oberfläche um $< 10^\circ$ rollt ein Wassertropfen des Volumens $10 \mu\text{l}$ nicht ab.

20 Die Oberflächentopographie dieser Oberfläche wurde wie in „1. Bestimmung der Oberflächentopographie“ beschrieben, analysiert und die erhaltenen Messdaten als Kurve 1 in Figur 2 aufgetragen.

Das Integral der normierten Fourier-Amplituden $S(\log f)$, errechnet zwischen Integrationsgrenzen $\log(f_1 / \mu\text{m}^{-1}) = -3$ und $\log(f_2 / \mu\text{m}^{-1}) = 3$, beträgt 0,39.

25 Beispiel 8

In diesem Beispiel wurde eine Probe genau wie in Beispiel 7 hergestellt. Als Goldschicht wurde jedoch im Unterschied zu Beispiel 7 eine Dicke von 50 nm verwendet.

30

Die Oberfläche weist für Wasser einen statischen Randwinkel von 154° auf. Bei einer Neigung der Oberfläche um $< 10^\circ$ rollt ein Wassertropfen des Volumens $10\mu\text{l}$ ab.

- 5 Die Oberflächentopographie dieser Oberfläche wurde wie in „1. Bestimmung der Oberflächentopographie“ beschrieben, analysiert und die erhaltenen Messdaten als Kurve 2 in Figur 2 aufgetragen.

10 Das Integral der normierten Fourier-Amplituden $S(\log f)$, errechnet zwischen Integrationsgrenzen $\log(f_1 / \mu\text{m}^{-1}) = -3$ und $\log(f_2 / \mu\text{m}^{-1}) = 3$, beträgt 0,53.

Vergleichsbeispiel 9

15 In diesem Beispiel wurde ein walzpoliertes AlMg3-Blech mit einer Fläche von $35 \times 35 \text{ mm}^2$ und einer Dicke von 0,5mm mit destilliertem Chloroform entfettet. Anschließend wurde die Probe 20s in dest. Wasser bei 100°C behandelt. Danach wurde in Ethanol gespült und 1 Stunde bei 80°C im Trockenschrank getrocknet.

20 Das so behandelte Blech wurde mit einer etwa 50nm dicken Goldschicht durch Zerstäubung beschichtet. Schließlich wurde die Probe 24 Stunden durch Tauchen in eine Lösung von n-Dekanthiol in Ethanol (1g/l) bei Raumtemperatur in einem geschlossenem Gefäß beschichtet, anschließend mit Ethanol gespült und getrocknet.

25 Die Oberfläche weist für Wasser einen statischen Randwinkel von 130° auf. Bei einer Neigung der Oberfläche um $< 10^\circ$ rollt ein Wassertropfen des Volumens $10\mu\text{l}$ nicht ab.

30 Die Oberflächentopographie dieser Oberfläche wurde wie in „1. Bestimmung der Oberflächentopographie“ beschrieben, analysiert und die erhaltenen Messdaten als Kurve 3 in Figur 2 aufgetragen.

Das Integral der normierten Fourier-Amplituden $S(\log f)$, errechnet zwischen Integrationsgrenzen $\log (f_1 / \mu\text{m}^{-1}) = -3$ und $\log (f_2 / \mu\text{m}^{-1}) = 3$, beträgt 0,15.

Vergleichsbeispiel 10

5

In diesem Beispiel wurde ein polierter einkristalliner Si(100) Wafer durch Elektronenstrahlverdampfung bei einer Substrattemperatur von 520K mit der Schichtfolge Substrat-HLHL bedampft ($H=\text{LaF}_3$, $L=\text{MgF}_2$). Als Einzelschichtdicken wurden für H eine Dicke von 100nm, für L eine Dicke von 116nm verwendet. Die Präparation entspricht der Veröffentlichung von S. Jakobs, A. Duparré und H. Truckenbrodt, Applied Optics 37, 1180 (1998).

10

15

Die so behandelte Probe wurde mit einer etwa 50nm dicken Goldschicht durch Zerstäubung beschichtet. Schließlich wurde die Probe 24 Stunden durch Tauchen in eine Lösung von n-Dekanthiol in Ethanol (1g/l) bei Raumtemperatur in einem geschlossenen Gefäß beschichtet, anschließend mit Ethanol gespült und getrocknet.

20

Die Oberfläche weist für Wasser einen statischen Randwinkel von 120° auf. Bei einer Neigung der Oberfläche um $< 10^\circ$ rollt ein Wassertropfen des Volumens $10\mu\text{l}$ nicht ab.

25

Die Oberflächentopographie dieser Oberfläche wurde wie in „1. Bestimmung der Oberflächentopographie“ beschrieben, analysiert und die erhaltenen Messdaten als Kurve 1 in Figur 3 aufgetragen.

Das Integral der normierten Fourier-Amplituden $S(\log f)$, errechnet zwischen Integrationsgrenzen $\log (f_1 / \mu\text{m}^{-1}) = -3$ und $\log (f_2 / \mu\text{m}^{-1}) = 3$, beträgt 0,10.

Vergleichsbeispiel 11

In diesem Beispiel wurde eine Probe wie im Beispiel 10 hergestellt. Die Schichtfolge beträgt hier anstelle Substrat-(HL)² jedoch: Substrat-(HL)⁸.

5

Die Oberfläche weist für Wasser einen statischen Randwinkel von 130° auf. Bei einer Neigung der Oberfläche um < 10° rollt ein Wassertropfen des Volumens 10µl nicht ab.

10

Die Oberflächentopographie dieser Oberfläche wurde wie in „1. Bestimmung der Oberflächentopographie“ beschrieben, analysiert und die erhaltenen Messdaten als Kurve 2 in Figur 3 aufgetragen.

15

Das Integral der normierten Fourier-Amplituden $S(\log f)$, errechnet zwischen Integrationsgrenzen $\log(f_1 / \mu\text{m}^{-1}) = -3$ und $\log(f_2 / \mu\text{m}^{-1}) = 3$, beträgt 0,23.

Beispiel 12

20

In diesem Beispiel wurde eine Probe in der gleichen Weise wie in der unveröffentlichten deutschen Patentanmeldung mit dem Aktenzeichen 19935326.3 beschrieben hergestellt. *Cyclo*-{SiO(CH₃)[(CH₂)₂Si(OH)(CH₃)₂]}₄ (nachfolgend: D4-Silanol), wurde wie in DE 196 03 241 beschrieben, hergestellt.

25

4,1 g AEROSIL® R 812 (Degussa) werden in 28,5 g 1-Methoxy2-propanol, 5,0 g D4-Silanol und 6,5 g Tetraethoxysilan dispergiert. Dazu werden 1,1g 0,1N p-Toluolsulfonsäure zugegeben und die Mischung eine Stunde bei Raumtemperatur (23°C) gerührt. Danach wird die erhaltene Lacklösung auf Glas mit einem Filmziehrahmen von 120 µm Nassfilmdicke appliziert. Nach Abdampfen der flüchtigen Bestandteile bei Raumtemperatur wurde die Beschichtung in einem Umlufttrockenschrank bei 130 °C eine Stunde im Umlufttrockenschrank gehärtet.

30

Die so behandelte Probe wurde mit einer etwa 50nm dicken Goldschicht durch Zerstäubung beschichtet. Schließlich wurde die Probe 24 Stunden durch Tauchen in eine Lösung von n-Dekanthiol in Ethanol (1g/l) bei Raumtemperatur in einem geschlossenen Gefäß beschichtet, anschließend mit Ethanol gespült und getrocknet.

5

Die Oberfläche weist für Wasser einen statischen Randwinkel von 165° auf. Bei einer Neigung der Oberfläche um $< 10^\circ$ rollt ein Wassertropfen des Volumens $10\mu\text{l}$ ab.

10

Die Oberflächentopographie dieser Oberfläche wurde wie in „1. Bestimmung der Oberflächentopographie“ beschrieben, analysiert und die erhaltenen Messdaten als Kurve 1 in Figur 4 aufgetragen.

15

Das Integral der normierten Fourier-Amplituden $S(\log f)$, errechnet zwischen Integrationsgrenzen $\log(f_1 / \mu\text{m}^{-1}) = -3$ und $\log(f_2 / \mu\text{m}^{-1}) = 3$, beträgt 0,71.

Beispiel 13

20

In diesem Beispiel wurde eine Probe wie in Beispiel 12 hergestellt, wobei anstelle der Zugabe von 1,1g p-Toluolsulfonsäure hier 2,3g HCl hinzugegeben wurden.

25

Die Oberfläche weist für Wasser einen statischen Randwinkel von 157° auf. Bei einer Neigung der Oberfläche um $< 10^\circ$ rollt ein Wassertropfen des Volumens $10\mu\text{l}$ ab.

30

Die Oberflächentopographie dieser Oberfläche wurde wie in „1. Bestimmung der Oberflächentopographie“ beschrieben, analysiert und die erhaltenen Messdaten als Kurve 2 in Figur 4 aufgetragen.

Das Integral der normierten Fourier-Amplituden $S(\log f)$, errechnet zwischen Integrationsgrenzen $\log(f_1 / \mu\text{m}^{-1}) = -3$ und $\log(f_2 / \mu\text{m}^{-1}) = 3$, beträgt 0.60.

Beispiel 14

Negativabformung:

5 In diesem Beispiel wird mit Hilfe einer Polymerlösung ein Negativabdruck einer ultraphoben Oberfläche hergestellt. Als Form wird die Oberfläche verwendet, die in Beispiel 1 erhalten wurde.

Auf diese Formoberfläche wurde ein ca. 20 µm dicker Film Poly(methylmethacrylat
10 - co - perfluorooctadecylmethacrylat) ($-\text{[CH}_2\text{-C(COOCH}_3\text{)CH}_3\text{]}_n\text{- co -[CH}_2\text{-C(COOC}_{18}\text{F}_{37}\text{)CH}_3\text{]}_m\text{-}$, wobei das Verhältnis $n/m = 10$ ist; 50 Gew.-%ige Lösung in Butanon) mit Hilfe eines Filmziehrahmens gegossen, wobei 30% des Polymers in Methylenchlorid gelöst war. Nach dem Abtrocknen bei Raumtemperatur wurde aus dem Film ein 10 mm breiter Streifen mit einem Skalpell freigeschnitten, von der
15 Oberseite mit einem Tesafilm verstärkt und von der Form abgezogen.

Die Unterseite, die die Kontaktseite zu der Form war, wurde mit einer etwa 50nm dicken Goldschicht durch Zerstäubung beschichtet. Schließlich wurde die Probe 24 Stunden durch Bedampfung mit n-Dekanthiol-Dampf bei Raumtemperatur in einem
20 geschlossenem Gefäß beschichtet, anschließend mit Ethanol gespült und getrocknet.

Die Oberfläche weist für Wasser einen statischen Randwinkel von 165° auf. Bei einer Neigung der Oberfläche um $< 10^\circ$ rollt ein Wassertropfen des Volumens 10µl ab.
25

Beispiel 15

Positivabformung:

In diesem Beispiel wird mit Hilfe einer Polymerlösung ein Positivabdruck einer
30 ultraphoben Oberfläche hergestellt. Als Form wird die Oberfläche verwendet, die in Beispiel 1 erhalten wurde.

Schritt 1: Herstellung eines Negativabdrucks der ultraphoben Formoberfläche

5 Auf die Formoberfläche wurde ein ca. 100µm dicker Film aus Bisphenol-A-Polycarbonat ($M_n = 10000$) aus einer 50Gew%igen Lösung in Methylenchlorid mit Hilfe eines Filmziehrahmens gegossen. Nach dem Abtrocknen bei Raumtemperatur wurde aus dem Film ein 20mm breiter Streifen mit einem Skalpell freigeschnitten, von der Oberseite mit einem Tesafilm verstärkt und von der Form abgezogen.

10 Auf die (ursprünglich zur Form gewandten) Unterseite des Films wurde eine etwa 50 nm dicke Goldschicht durch Zerstäubung beschichtet. Anschließend wurde die Goldschicht der Probe 24 Stunden mit einigen Tropfen einer Lösung von n-Perfluoroktanthiol in α,α,α -Trifluortoluol (1 g/l) bei Raumtemperatur in einem geschlossenen Gefäß beschichtet, dann mit α,α,α -Trifluortoluol gespült und
15 getrocknet.

Schritt 2: Abformen des Negativ-Abdrucks der Originaloberfläche mit einer Polymermischung, die ein oleophobes Polymer als Additiv enthält

20 Auf diese Formoberfläche wurde ein ca. 20 µm dicker Film aus Polystyrol ($M_n=15000$) mit ca. 10 Gew.-% Poly(methylmethacrylat - co - perfluoroctadecylmethacrylat) ($-[CH_2-C(COOCH_3)CH_3]_n-$ co $-[CH_2-C(COOC_{18}F_{37})CH_3]_m-$; $n/m = 10$) mit Hilfe eines Gießrahmens gegossen, wobei 30% der Polymermischung in Methylenchlorid gelöst war. Nach dem langsamen Abtrocknen bei Raum-
25 temperatur (ca. 10h) wurde aus dem Film ein 10 mm breiter Streifen mit einem Skalpell freigeschnitten, von der Oberseite mit einem Tesafilm verstärkt und von der Form abgezogen.

30 Die Unterseite, die die Kontaktseite zu der Form war, wurde mit einer etwa 50nm dicken Goldschicht durch Zerstäubung beschichtet. Schließlich wurde die Probe 24

Stunden durch Bedampfung mit n-Dekanthiol-Dampf bei Raumtemperatur in einem geschlossenem Gefäß beschichtet, anschließend mit Ethanol gespült und getrocknet.

Die Oberfläche weist für Wasser einen statischen Randwinkel von 164° auf. Bei einer Neigung der Oberfläche um $< 10^\circ$ rollt ein Wassertropfen des Volumens $10\mu\text{l}$ ab.

In **Tabelle 1** sind die Ergebnisse der erfindungsgemäßen Beispiele und der Vergleichsbeispiele noch einmal zusammengefasst.

Es zeigt sich deutlich, dass nur bei ultraphoben Oberflächen, bei denen der Kontaktwinkel eines Wassertropfens, der auf der Oberfläche liegt $> 150^\circ$ ist, das Integral der Kurve $a(f) \cdot f = S(\log f)$ errechnet zwischen Integrationsgrenzen $\log(f_1/\mu\text{m}^{-1}) = -3$ und $\log(f_2/\mu\text{m}^{-1}) = 3$, größer oder gleich 0,5 beträgt.

Ein positiver oder negative Abdruck einer solchen ultraphoben Oberfläche liefert ebenfalls einen Randwinkel $> 150^\circ$.

Tabelle 1

	Randwinkel	Integral
Beispiel 1	167°	0,81
Beispiel 2	161°	0,58
Vergleichsbeispiel 3	150°	0,46
Vergleichsbeispiel 4	135°	0,28
Vergleichsbeispiel 5	122°	0,14
Vergleichsbeispiel 6	115°	0,04
Vergleichsbeispiel 7	147°	0,39
Beispiel 8	154°	0,53
Vergleichsbeispiel 9	130°	0,15
Vergleichsbeispiel 10	120°	0,10
Vergleichsbeispiel 11	130°	0,23

	Randwinkel	Integral
Beispiel 12	165°	0,71
Beispiel 13	157°	0,60
Beispiel 14	165°	nicht bestimmt
Beispiel 15	164°	nicht bestimmt

Patentansprüche

1. Strukturierte Oberfläche mit ultraphoben Eigenschaften, dadurch gekennzeichnet, dass sie eine Oberflächentopographie aufweist, bei der der Wert des Integrals einer Funktion S

$$S(\log f) = a(f) \cdot f \quad (1),$$

die einen Zusammenhang zwischen den Ortsfrequenzen f der einzelnen Fourierkomponenten und deren Amplituden $a(f)$ gibt, zwischen den Integrationsgrenzen $\log(f_1 / \mu\text{m}^{-1}) = -3$ und $\log(f_2 / \mu\text{m}^{-1}) = 3$, mindestens 0,5 beträgt und aus einem hydrophoben oder insbesondere oleophoben Material besteht oder mit einem hydrophoben oder insbesondere oleophoben Material beschichtet ist.

15

2. Oberfläche nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Integral $> 0,6$ beträgt.

20

3. Ultraphobe Oberfläche gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß sie einen Kontaktwinkel von mindestens 150° und einen Abrollwinkel von $< 10^\circ$ aufweist.

25

4. Ultraphobe Oberfläche gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß sie einen Kontaktwinkel von mindestens 155° aufweist.

5. Ultraphobe Oberfläche gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß sie aus Metall oder Kunststoff besteht.

30

6. Ultraphobe Oberfläche gemäß Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß das Metall aus der Reihe Beryllium, Magnesium, Scandium, Titan, Vanadium, Chrom, Mangan, Eisen, Kobalt, Nickel, Kupfer, Zink, Aluminium, Gallium,

Yttrium, Zirkonium, Niob, Molybdän, Technetium, Ruthenium, Rhenium, Palladium, Silber, Cadmium, Indium, Zinn, Lanthan, Cer, Praseodym, Neodym, Samarium, Europium, Gadolinium, Terbium, Dysprosium, Holmium, Erbium, Thulium, Ytterbium, Lutetium, Hafnium, Tantal, Wolfram, Rhenium, Osmium, Iridium, Platin, Gold, Thallium, Blei, Wismut, insbesondere Titan, Aluminium, Magnesium und Nickel oder einer Legierung der genannten Metalle ausgewählt ist.

7. Ultraphobe Oberfläche gemäß Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß das Metall eine Aluminium - Magnesium Legierung, insbesondere AlMg₃ ist.
8. Ultraphobe Oberfläche gemäß Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß der Kunststoff ein duroplastischer oder thermoplastischer Kunststoff ist.
9. Ultraphobe Oberfläche gemäß Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß der duroplastische Kunststoff aus der Reihe: Diallylphthalat-Harz, Epoxid-Harz, Harnstoff-Formaldehyd-Harz, Melamin-Formaldehyd-Harz, Melamin-Phenol-Formaldehyd-Harz, Phenol-Formaldehyd-Harz, Polyimid, Silikonkautschuk und ungesättigtes Polyesterharz und der thermoplastische Kunststoff aus der Reihe: thermoplastisches Polyolefin, z. B. Polypropylen oder Polyethylen, Polycarbonat, Polyestercarbonat, Polyester (z.B. PBT oder PET), Polystyrol, Styrolcopolymerisat, SAN-Harz, kautschukhaltiges Styrol-Pfropf-Copolymerisat, z.B. ABS-Polymerisat, Polyamid, Polyurethan, Polyphenylensulfid, Polyvinylchlorid oder beliebigen möglichen Mischungen der genannten Polymere ausgewählt ist.
10. Ultraphobe Oberfläche gemäß einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß die Oberfläche eine Beschichtung mit einem hydrophoben Phobierungshilfsstoff, insbesondere einer anionischen, kationischen, amphoteren oder nichtionischen, grenzflächenaktiven Verbindung aufweist.

11. Werkstoff oder Baustoff aufweisend eine ultraphobe Oberfläche gemäß einem der Ansprüche 1 bis 10.
- 5 12. Verwendung der ultraphoben Oberfläche gemäß einem der Ansprüche 1 bis 10 zur reibungsvermindernden Auskleidung von Fahrzeugkarosserien, Flugzeug- oder Schiffsrümpfen.
- 10 13. Verwendung der ultraphoben Oberfläche gemäß einem der Ansprüche 1 bis 10 als selbstreinigende Beschichtung oder Beplankung von Bauten, Dächern, Fenstern, keramischem Baumaterial, z.B. für Sanitäranlagen, Haushaltsgeräten.
- 15 14. Verwendung der ultraphoben Oberfläche gemäß einem der Ansprüche 1 bis 10 als rostschützende Beschichtung von Metallgegenständen.
- 20 15. Verwendung der ultraphoben Oberfläche gemäß einem der Ansprüche 1 bis 10 als transparente Scheibe oder als Deckschicht von transparenten Scheiben, insbesondere Glas- oder Kunststoffscheiben, insbesondere für Solarzellen, Fahrzeuge oder Gewächshäuser.
- 25 16. Verfahren zur Herstellung einer Oberfläche mit ultraphoben Eigenschaften gemäß einem der Ansprüche 1 bis 10, auf Basis einer AlMg₃ Legierung, dadurch gekennzeichnet, dass die Oberfläche gereinigt, gebeizt, anodisch oxidiert, in kochendem Wasser passiviert, ggf. mit einem Edelmetall als Haftvermittler, insbesondere mit Gold einer Schichtdicke von 10 bis 100nm, insbesondere durch Zerstäubung beschichtet wird und mit einem hydrophoben Material, insbesondere mit einer anionischen, kationischen, amphoteren oder nichtionischen, grenzflächenaktiven Verbindung als Phobierungshilfsstoff beschichtet wird.

17. Verfahren zur Herstellung einer Oberfläche mit ultraphoben Eigenschaften durch Abformen, dadurch gekennzeichnet, dass eine Form, die das Negativ einer für eine ultraphobe Oberfläche geeigneten Oberflächentopographie aufweist, mit einer Mischung aus einem Kunststoff und einem hydrophoben oder insbesondere oleophoben Additiv, das sich beim Aushärten als dünner Film zwischen der Formoberfläche und dem Kunststoffformkörper abscheidet, abgeformt wird.
18. Verfahren zur Herstellung einer Oberfläche mit ultraphoben Eigenschaften durch Abformen, dadurch gekennzeichnet, dass die Oberfläche von einer positiven Form, die eine für eine ultraphobe Oberfläche geeignete Oberflächenstruktur aufweist, mit einem Kunststoff, insbesondere einem duroplastischen oder thermoplastischen Polymer abgeformt und die Oberfläche des so erhaltenen Formkörpers mit dem Negativabdruck der Oberfläche der positiven Form gegebenenfalls mit einer Haftvermittlerschicht und anschließend mit einer hydrophoben oder insbesondere oleophoben Beschichtung versehen wird.
19. Verfahren gemäß Anspruch 18, dadurch gekennzeichnet, dass als Polymer ein hydrophobes Polymer eingesetzt wird, bevorzugt Poly(methylmethacrylat-co-perfluorooctadecylmethacrylat) und ggf. die zusätzliche Beschichtung mit hydrophoben oder oleophoben Material weggelassen wird.
20. Verfahren gemäß Anspruch 17 oder 18, dadurch gekennzeichnet, dass als Form das Negativ bzw. Positiv der Oberflächenstruktur einer gebeizten, eloxierten und mit Heißwasser von 50 bis 100°C behandelten und im wesentlichen Aluminium oder eine Aluminiumlegierung enthaltenden Oberfläche verwendet wird.
21. Verfahren gemäß Anspruch 17 oder 18, dadurch gekennzeichnet, dass als Form das Negativ bzw. Positiv der Oberflächenstruktur einer

mikrostrukturierten, eloxierten, kalzinierten und im wesentlichen Aluminium oder eine Aluminiumlegierung enthaltenden Oberfläche verwendet wird.

- 5 22. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 17 bis 21, dadurch gekennzeichnet, dass als Kunststoff ein duroplastischer Kunststoff oder ein thermoplastischer Kunststoff zum Abformen verwendet wird.
- 10 23. Verfahren gemäß Anspruch 22, dadurch gekennzeichnet, dass der duroplastische Kunststoff aus der Reihe: Diallylphthalat-Harz, Epoxid-Harz, Harnstoff-Formaldehyd-Harz, Melamin-Formaldehyd-Harz, Melamin-Phenol-Formaldehyd-Harz, Phenol-Formaldehyd-Harz, Polyimid, Silikonkautschuk und ungesättigtes Polyesterharz ausgewählt ist.
- 15 24. Verfahren gemäß Anspruch 22, dadurch gekennzeichnet, dass der thermoplastische Kunststoff aus der Reihe: thermoplastisches Polyolefin, z. B. Polypropylen oder Polyethylen, Polycarbonat, Polyestercarbonat, Polyester (z.B. PBT oder PET), Polystyrol, Styrolcopolymerisat, SAN-Harz, kautschukhaltiges Styrol-Pfropf-Copolymerisat, z.B. ABS-Polymerisat, Polyamid, Polyurethan, Polyphenylensulfid, Polyvinylchlorid oder beliebigen
20 möglichen Mischungen der genannten Polymere ausgewählt ist.
- 25 25. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 17 bis 24, dadurch gekennzeichnet, dass die Oberfläche des Formkörpers mit dem Abdruck eine Beschichtung mit einem hydrophoben Phobierungshilfsstoff, insbesondere einer anionischen, kationischen, amphoteren oder nichtionischen, grenzflächenaktiven Verbindung aufweist, oder ein solcher Phobierungshilfsstoff als Additiv zu damit verträglichen Polymeren eingesetzt ist, der die Oberfläche hydrophobiert.
- 30 26. Verfahren zur Prüfung von Oberflächen auf ultraphobe Eigenschaften, dadurch gekennzeichnet, dass die Oberfläche mit einem Edelmetall oder GaAs

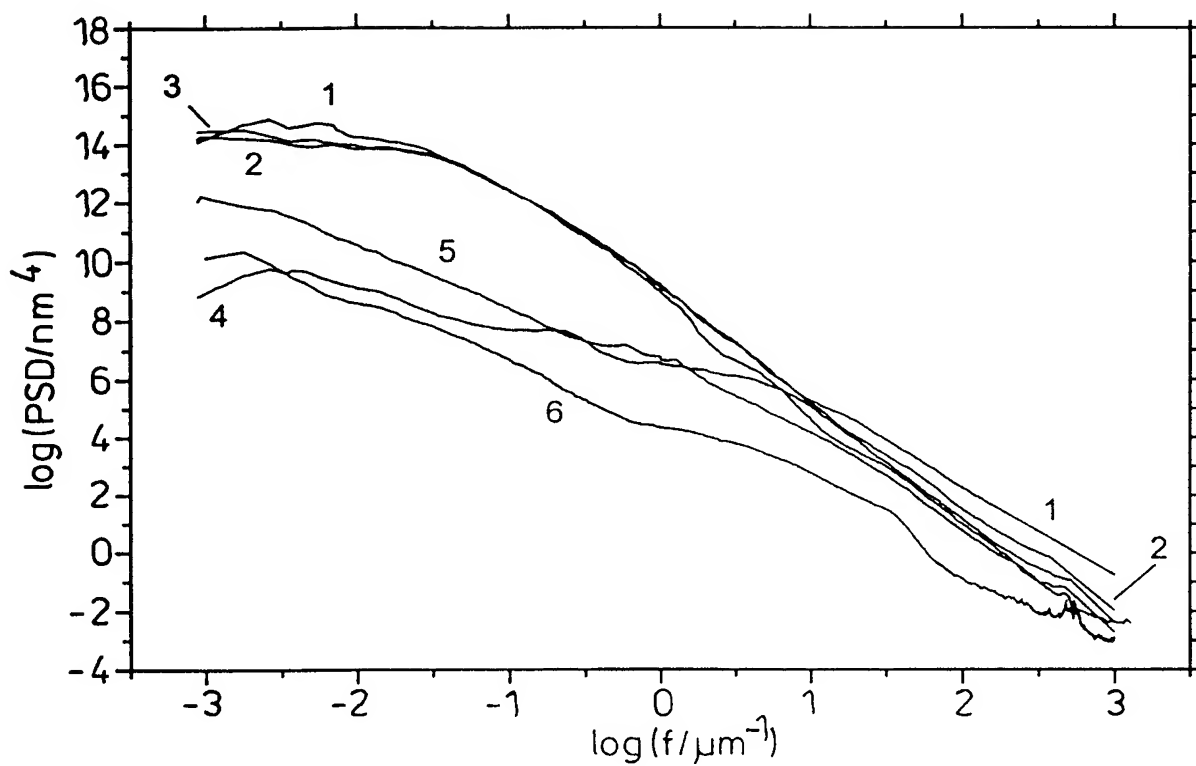
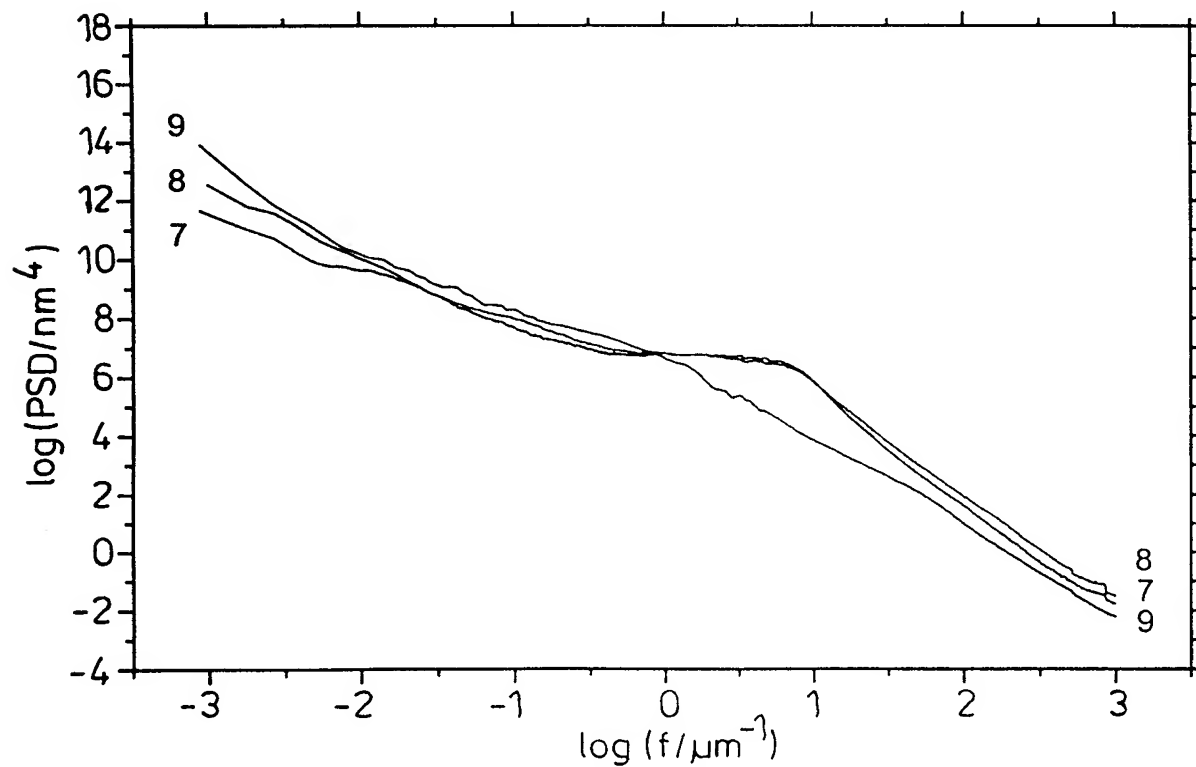
als Haftvermittler, insbesondere mit Gold, insbesondere einer Schichtdicke von 10 bis 100nm beschichtet, insbesondere bedampft wird, mit einem Phobierungshilfsstoff, bevorzugt mit Dekanthiol beschichtet wird, anschließend die Oberflächentopographie, insbesondere mittels einer Kombination von Rastertunnelmikroskopie, Rasterkraftmikroskopie, Weißlichtinterferometrie analysiert wird und aus den gemessenen Daten die Ortsfrequenzen f sowie deren Strukturamplituden $a(f)$, sowie das Integral der Funktion S

$$S(\log f) = a(f) \cdot f \quad (1)$$

errechnet zwischen den Integrationsgrenzen $\log(f_1/\mu\text{m}^{-1}) = -3$ und $\log(f_2/\mu\text{m}^{-1}) = 3$ gebildet wird.

Fig. 1

- 1 / 6 -

**Fig. 2**

- 2 / 6 -

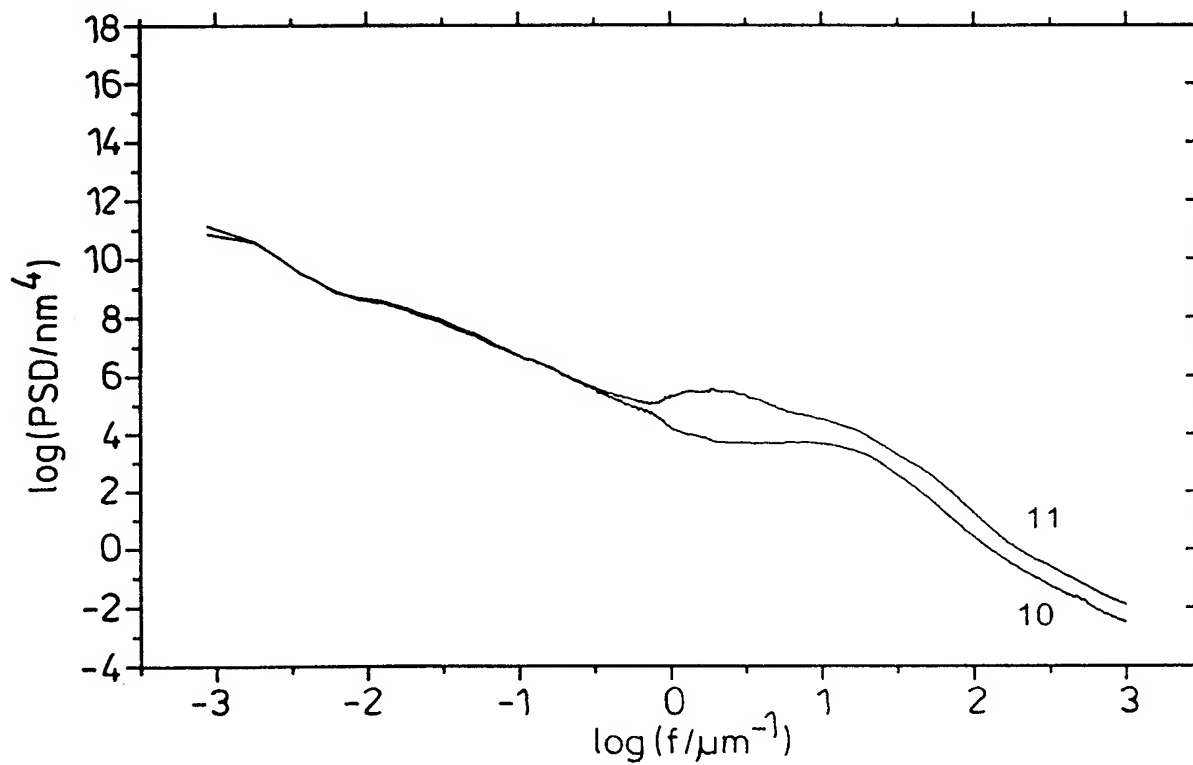
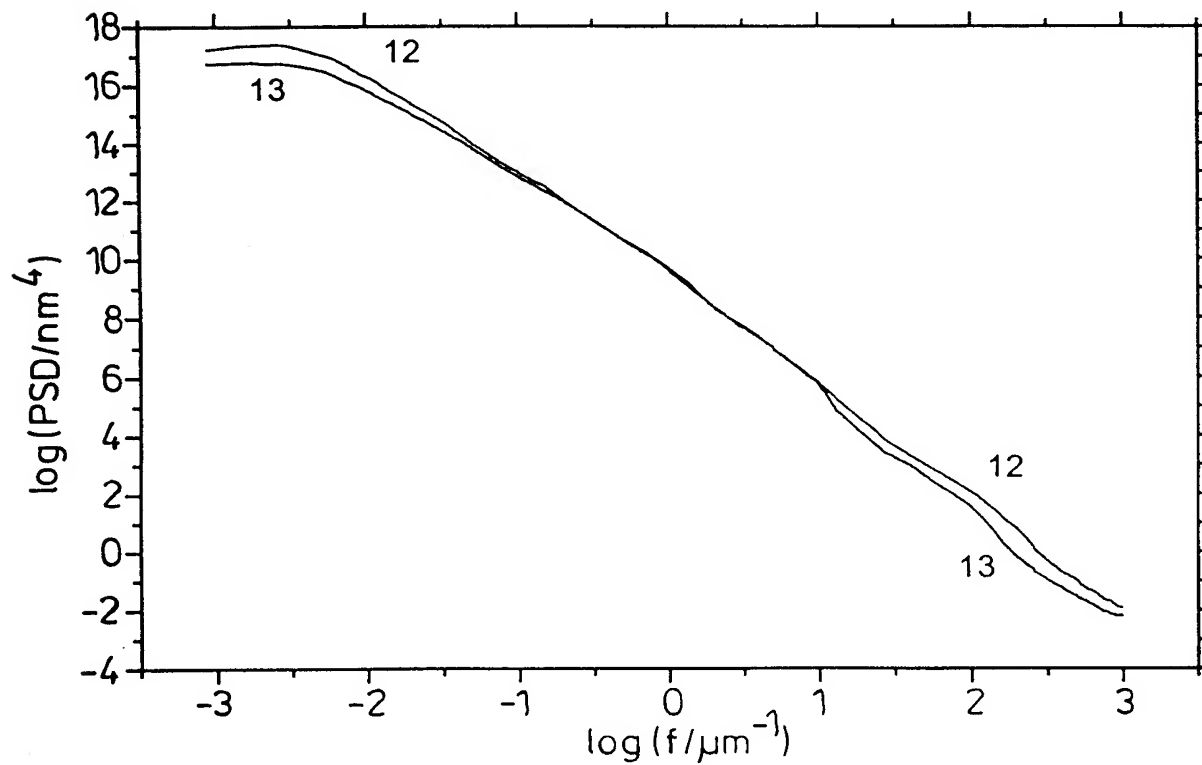
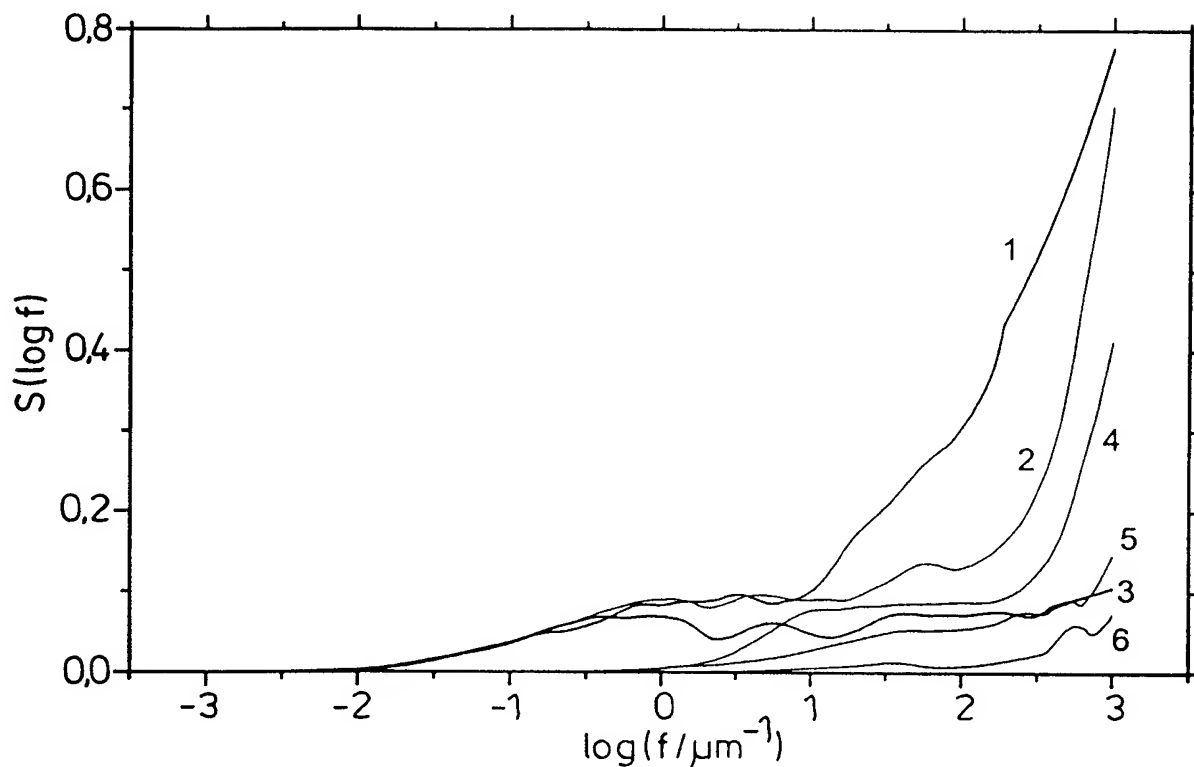
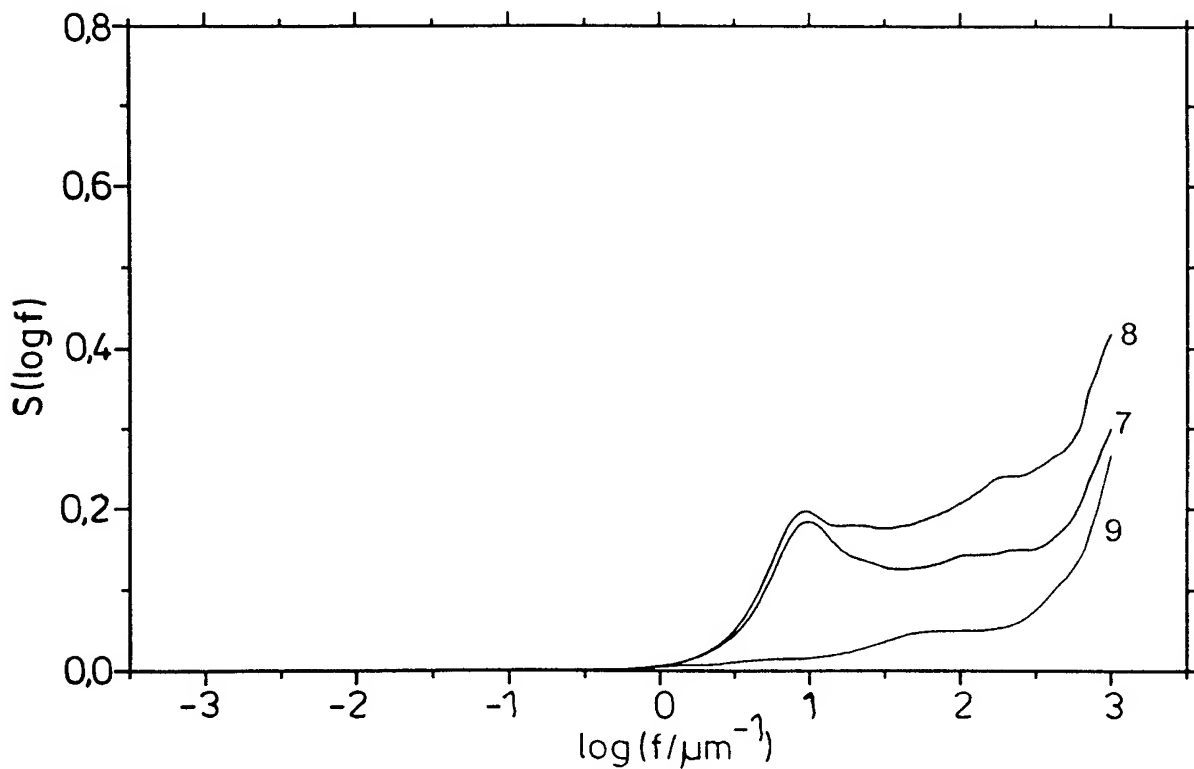
Fig. 3**Fig. 4**

Fig. 5

- 3 / 6 -

**Fig. 6**

- 4 / 6 -

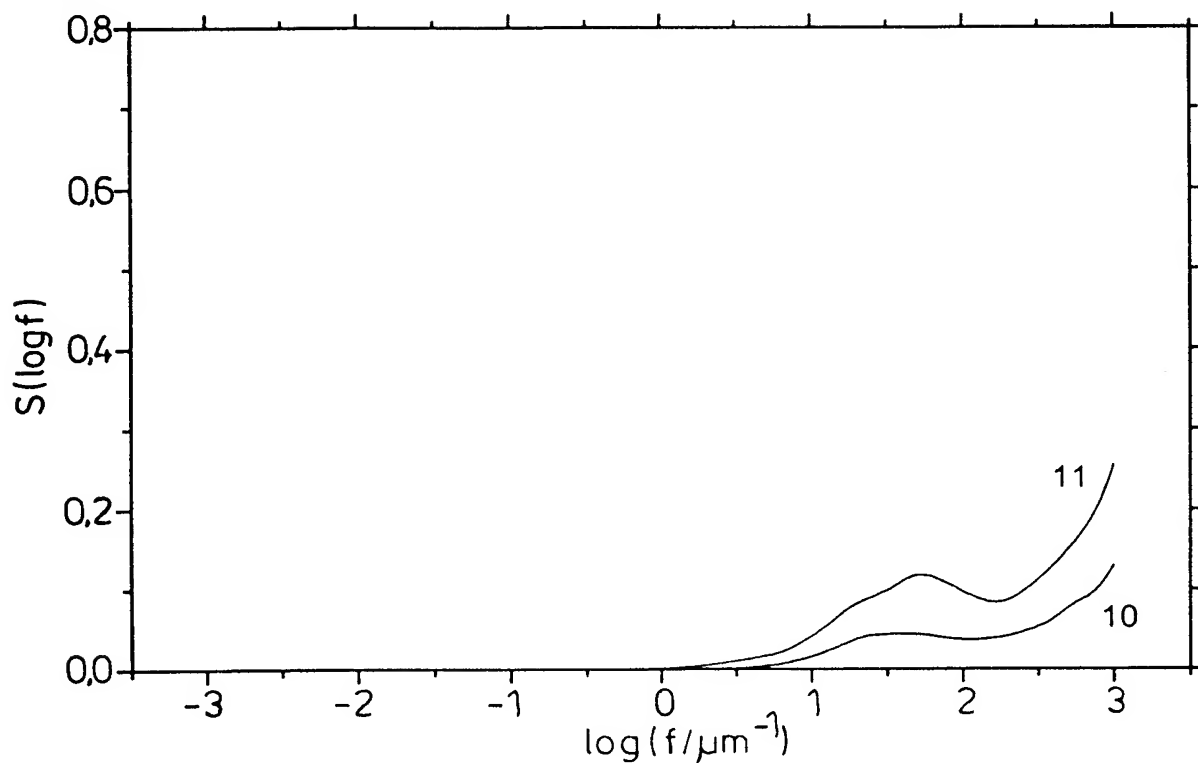
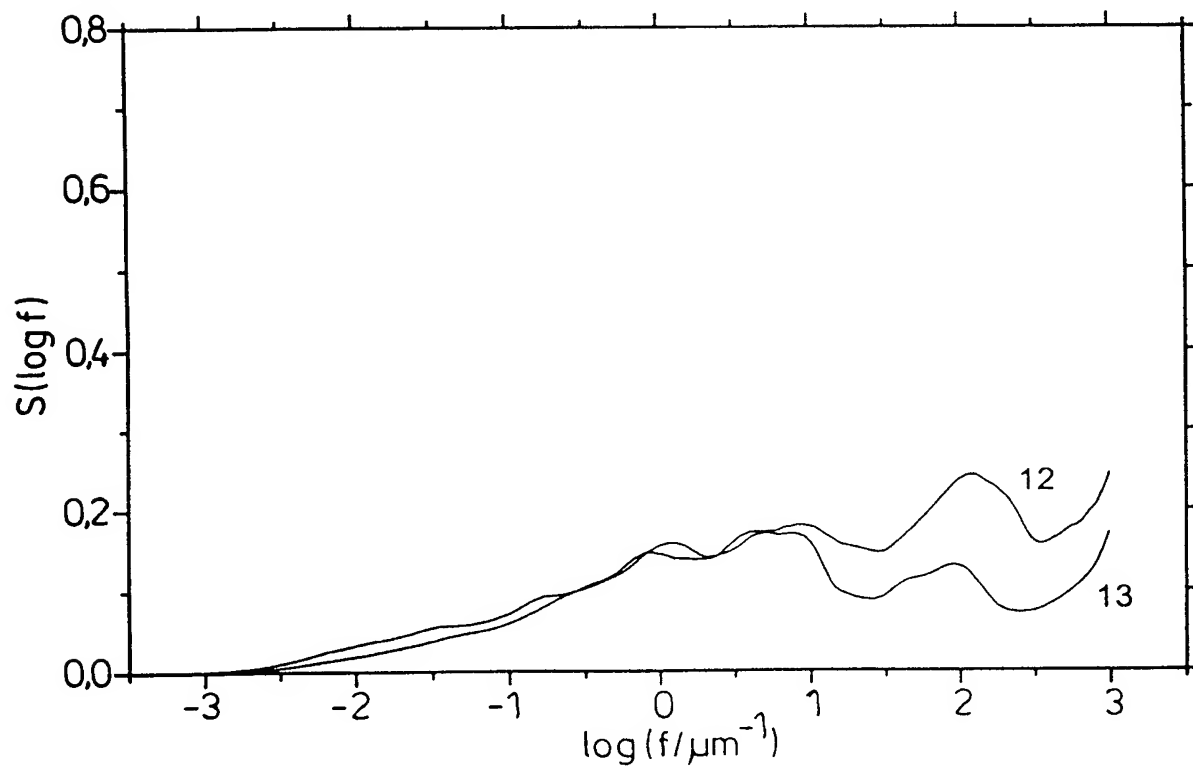
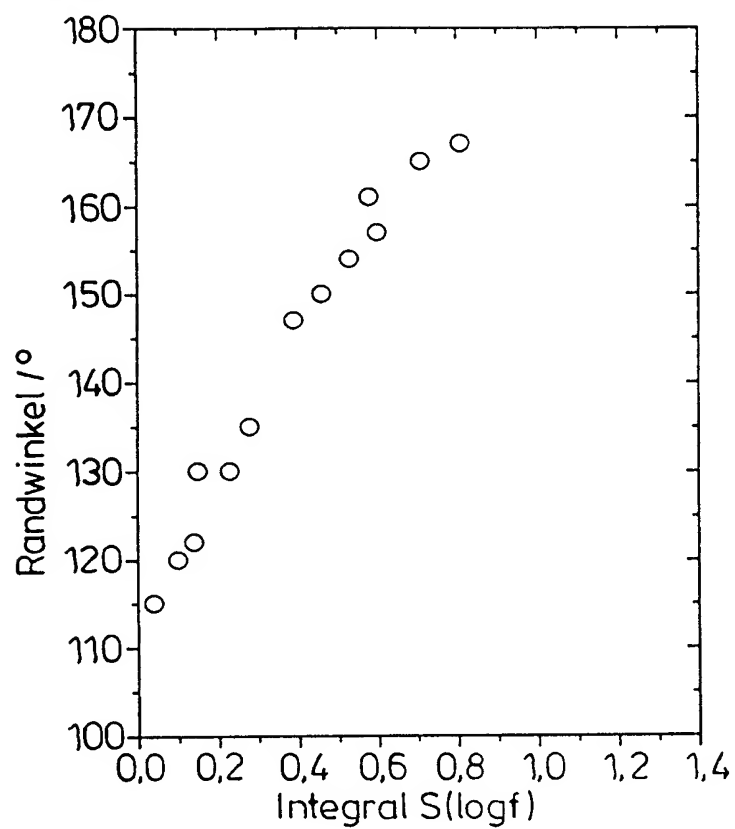
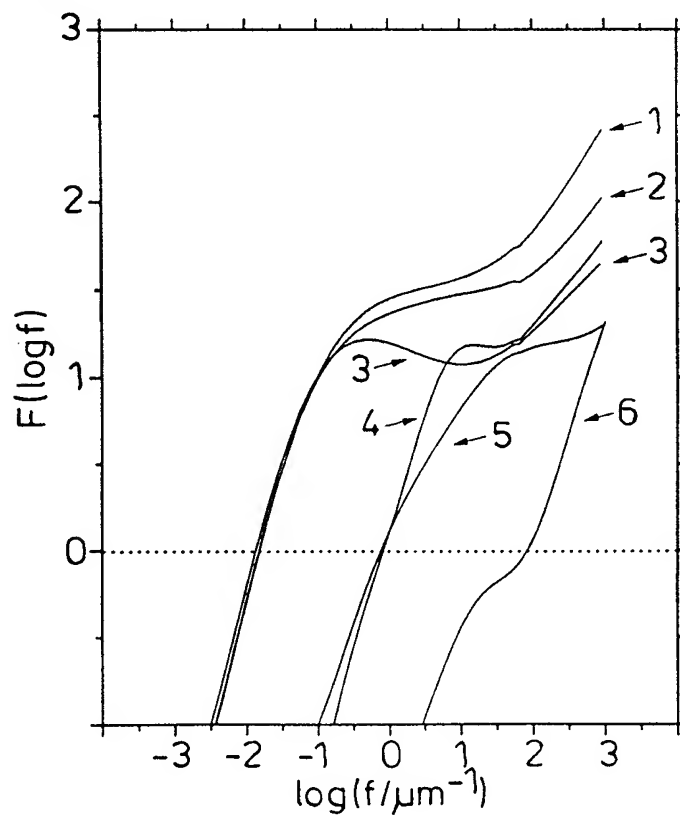
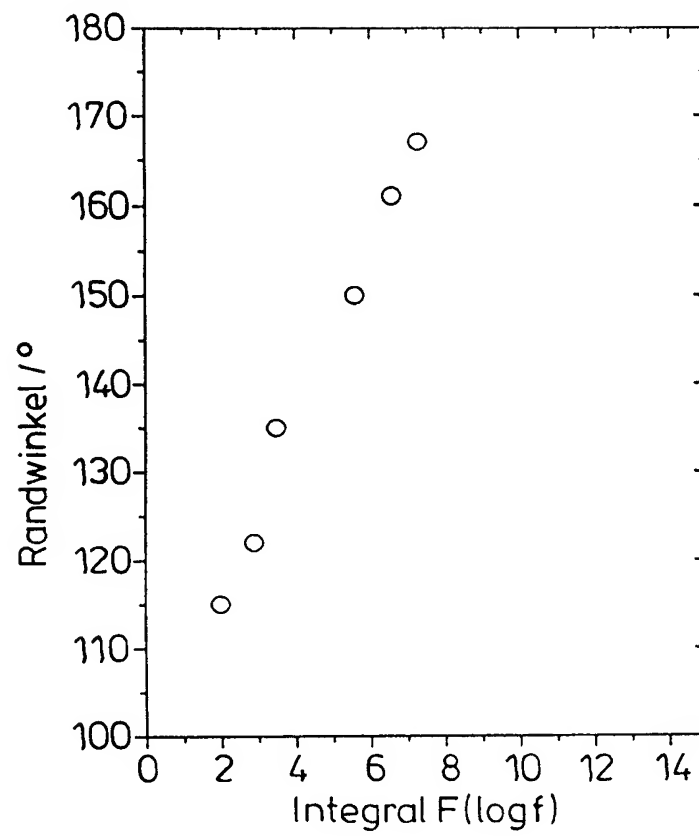
Fig. 7**Fig. 8**

Fig. 9 - 5 / 6 -**Fig. 10**

- 6 / 6 -

Fig. 11

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inter. .onal Application No

PCT/EP 99/10322

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C09K3/18

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C09K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 825 241 A (NIPPON TELEGRAPH & TELEPHONE ; NTT ADVANCED TECHNOLOGY CORP (JP)) 25 February 1998 (1998-02-25) claims 1,2; examples 16,22,23; table 2 ----	1-3,5-7, 11-15
X	US 5 277 788 A (NITOWSKI GARY A ET AL) 11 January 1994 (1994-01-11) column 9; claim 1 ----	16
A	EP 0 754 738 A (NIPPON TELEGRAPH & TELEPHONE) 22 January 1997 (1997-01-22) claim 1; figure 1B ----- -/--	1

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

23 May 2000

Date of mailing of the international search report

09/06/2000

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Gregg, N

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int. l. Application No

PCT/EP 99/10322

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1998, no. 12, 31 October 1998 (1998-10-31) -& JP 10 195348 A (KANSAI PAINT CO LTD), 28 July 1998 (1998-07-28) abstract ----	16
A	EP 0 795 592 A (WACKER CHEMIE GMBH) 17 September 1997 (1997-09-17) claim 1 ----	1, 16
A	RUPPE C ET AL: "Roughness analysis of optical films and substrates by atomic force microscopy" THIN SOLID FILMS, CH, ELSEVIER-SEQUOIA S.A. LAUSANNE, vol. 288, no. 1, 15 November 1996 (1996-11-15), pages 8-13, XP004049513 ISSN: 0040-6090 ----	1
A	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 115, no. 9, 2 September 1991 (1991-09-02) Columbus, Ohio, US; abstract no. 88721, PRIME, KEVIN L. ET AL: "Self-assembled organic monolayers: model systems for studying adsorption of proteins at surfaces" XP002138454 abstract & SCIENCE (WASHINGTON, D. C., 1883-) (1991), 252(5009), 1164-7, 1991, ----	1
A	D.W.HATCHETT ET AL: "ELECTROCHEMICAL MEASUREMENT OF THE FREE ENERGY OF ABSORPTION OF N-ALKANETHIOLATES AT AG(111)" JOURNAL OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY., vol. 120, 11 February 1998 (1998-02-11), pages 1062-1069, XP002138453 AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, WASHINGTON, DC., US ISSN: 0002-7863 ----	
A	US 5 693 236 A (OKUMURA TOMOHIRO ET AL) 2 December 1997 (1997-12-02) cited in the application ----	
A	EP 0 476 510 A (NISSAN MOTOR) 25 March 1992 (1992-03-25) cited in the application ----	

-/--

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 99/10322

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<p>WO 96 04123 A (BARTHLOTT WILHELM) 15 February 1996 (1996-02-15) cited in the application -----</p>	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 99/10322

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0825241	A	25-02-1998	CA 2213168 A JP 11029722 A	16-02-1998 02-02-1999
US 5277788	A	11-01-1994	NONE	
EP 0754738	A	22-01-1997	CA 2181521 A JP 9087574 A	20-01-1997 31-03-1997
JP 10195348	A	28-07-1998	NONE	
EP 0795592	A	17-09-1997	DE 19610111 A JP 2965931 B JP 10025297 A US 5798429 A	18-09-1997 18-10-1999 27-01-1998 25-08-1998
US 5693236	A	02-12-1997	JP 7316546 A	05-12-1995
EP 0476510	A	25-03-1992	JP 4124047 A	24-04-1992
WO 9604123	A	15-02-1996	AT 174837 T AU 3165595 A CZ 9700245 A DE 59504640 D EP 0772514 A ES 2128071 T HU 75807 A JP 10507695 T PL 318260 A	15-01-1999 04-03-1996 14-05-1997 04-02-1999 14-05-1997 01-05-1999 28-05-1997 28-07-1998 26-05-1997

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Inte.ionales Aktenzeichen

PCT/EP 99/10322

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C09K3/18

Nach der internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C09K

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 825 241 A (NIPPON TELEGRAPH & TELEPHONE ; NTT ADVANCED TECHNOLOGY CORP (JP)) 25. Februar 1998 (1998-02-25) Ansprüche 1,2; Beispiele 16,22,23; Tabelle 2	1-3,5-7, 11-15
X	US 5 277 788 A (NITOWSKI GARY A ET AL) 11. Januar 1994 (1994-01-11) Spalte 9; Anspruch 1	16
A	EP 0 754 738 A (NIPPON TELEGRAPH & TELEPHONE) 22. Januar 1997 (1997-01-22) Anspruch 1; Abbildung 1B	1

-/--

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

23. Mai 2000

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

09/06/2000

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Gregg, N

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie ^a	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1998, no. 12, 31. Oktober 1998 (1998-10-31) -& JP 10 195348 A (KANSAI PAINT CO LTD), 28. Juli 1998 (1998-07-28) Zusammenfassung ---	16
A	EP 0 795 592 A (WACKER CHEMIE GMBH) 17. September 1997 (1997-09-17) Anspruch 1 ---	1,16
A	RUPPE C ET AL: "Roughness analysis of optical films and substrates by atomic force microscopy" THIN SOLID FILMS,CH,ELSEVIER-SEQUOIA S.A. LAUSANNE, Bd. 288, Nr. 1, 15. November 1996 (1996-11-15), Seiten 8-13, XP004049513 ISSN: 0040-6090 ---	1
A	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 115, no. 9, 2. September 1991 (1991-09-02) Columbus, Ohio, US; abstract no. 88721, PRIME, KEVIN L. ET AL: "Self-assembled organic monolayers: model systems for studying adsorption of proteins at surfaces" XP002138454 Zusammenfassung & SCIENCE (WASHINGTON, D. C., 1883-) (1991), 252(5009), 1164-7, 1991, ---	1
A	D.W.HATCHETT ET AL: "ELECTROCHEMICAL MEASUREMENT OF THE FREE ENERGY OF ABSORPTION OF N-ALKANETHIOLATES AT Ag(111)" JOURNAL OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY., Bd. 120, 11. Februar 1998 (1998-02-11), Seiten 1062-1069, XP002138453 AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, WASHINGTON, DC., US ISSN: 0002-7863 ---	
A	US 5 693 236 A (OKUMURA TOMOHIRO ET AL) 2. Dezember 1997 (1997-12-02) in der Anmeldung erwähnt ---	
A	EP 0 476 510 A (NISSAN MOTOR) 25. März 1992 (1992-03-25) in der Anmeldung erwähnt ---	
	-/--	

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	WO 96 04123 A (BARTHLOTT WILHELM) 15. Februar 1996 (1996-02-15) in der Anmeldung erwähnt -----	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 99/10322

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
EP 0825241	A	25-02-1998	CA	2213168 A	16-02-1998
			JP	11029722 A	02-02-1999
US 5277788	A	11-01-1994	KEINE		
EP 0754738	A	22-01-1997	CA	2181521 A	20-01-1997
			JP	9087574 A	31-03-1997
JP 10195348	A	28-07-1998	KEINE		
EP 0795592	A	17-09-1997	DE	19610111 A	18-09-1997
			JP	2965931 B	18-10-1999
			JP	10025297 A	27-01-1998
			US	5798429 A	25-08-1998
US 5693236	A	02-12-1997	JP	7316546 A	05-12-1995
EP 0476510	A	25-03-1992	JP	4124047 A	24-04-1992
WO 9604123	A	15-02-1996	AT	174837 T	15-01-1999
			AU	3165595 A	04-03-1996
			CZ	9700245 A	14-05-1997
			DE	59504640 D	04-02-1999
			EP	0772514 A	14-05-1997
			ES	2128071 T	01-05-1999
			HU	75807 A	28-05-1997
			JP	10507695 T	28-07-1998
			PL	318260 A	26-05-1997